Einfache Enamine und ihre Salze

von

HANS WERNER SCHUBERT

6303

Einfache Enamine und ihre Salze

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

vorgelegt von
Hans Werner Schubert
aus Steinsdorf
1959

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Juli 1959
Dekan: Prof. Dr. H.Krüger
1. Berichterstatter: Prof. Dr. H.Hellmann
2. Berichterstatter: Prof. Dr. E.Müller

Fotodruck: Mikrokopie G.m.b.H. München 2, Weinstr. 4

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. H.Hellmann, unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit durchgeführt wurde, schulde ich größten Dank für seine stets wohlwollende und großzügige Unterstützung.

Herrn Diplomchemiker Dr. G.Opitz danke ich sehr herzlich für viele wertvolle theoretische und praktische Ratschläge.

Für die Aufnahme der IR-Spektren bin ich Frau M.Stegmann und Fräulein A.Rudischhauser zu Dank verpflichtet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549606_0053

Inhaltsverzeichnis

Seite

I. Einleitung 6

II. Darstellungsmethoden für Enamine 7

III. Nachweis und Analyse der Enamine 10

IV. Die chemischen Eigenschaften der Enamine 11

V. Salzbildung von Enaminen 15

VI. Aufgabe der eigenen experimentellen Arbeit 24

VII. Ergebnisse der eigenen experimentellen Arbeit 25

1. Darstellung und Eigenschaften von Enaminen 25
2. IR-Spektren der Enamine 28
3. UV-Spektren der Enamine 29
4. Überführung von Enaminen in Hydrochloride und Komplexsalze 32
5. IR-Spektren der Enamin-Komplexsalze 35
6. UV-Spektren der Enamin-Komplexsalze 39
7. Umsetzung von Enaminen mit überschüssigem Chlorwasserstoff 43
8. Versuche zur α-Aminoalkylierung mit Enaminhydrochloriden 44

VIII. Zusammenfassung 52

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Seite

1. Darstellung, IR- und UV-Spektren von Enaminen — 53

   Versuche (1) bis (15)

2. Darstellung, IR- und UV-Spektren von Enaminsalzen — 76

   Versuche (16) bis (26)

3. Darstellung von N-Chlormethyl-aminen, IR- und UV-Spektren von N-Methylen-piperidinium-chlorid, Chlorolyse von Alkyliden-bis-aminen — 92

   Versuche (27) bis (31)

4. Umsetzung von Enaminen und N-Methylen-piperidinium-chlorid mit überschüssigem Chlorwasserstoff — 94

   Versuche (32) bis (35)

5. Versuche zur α-Aminoalkylierung mit Enaminhydrochloriden — 96

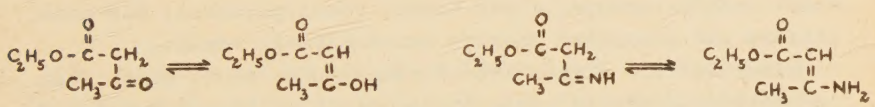
   Versuche (36) bis (48)

Literaturverzeichnis — 105

I. Einleitung

In der Klasse der ungesättigten Amine zeichnen sich die α,β-ungesättigten durch besondere Eigenschaften aus. Während Olefine mit einer nicht an der Doppelbindung stehenden Aminogruppe stabile Stoffe sind, die sowohl die Charakteristika der Olefine als auch die der Amine zeigen, sind die α,β-ungesättigten Amine instabile Substanzen. Ihre Reaktionen lassen sich nur dann verstehen, wenn man eine starke Wechselwirkung zwischen Doppelbindung und Stickstoffatom annimmt. Beispielsweise unterscheidet die leichte Hydrolysierbarkeit die Vinylamine streng von den Allylaminen und anderen ungesättigten Aminen. G.Wittig[76] hat daher für α,β-ungesättigte Amine die Bezeichnung "Enamine" vorgeschlagen, welche die strukturelle Verwandtschaft mit den Enolen zum Ausdruck bringen soll.

So wie beim Acetessigester eine Keto- und eine Enolform existiert, läßt sich beim Imino-acetessigester ein Tautomeriegleichgewicht zwischen Ketimin und Enamin (β-Amino-crotonsäureäthylester) nachweisen.



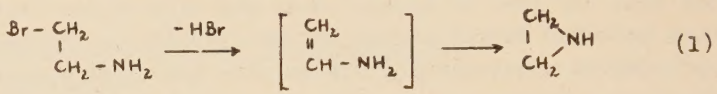
Keto- Enol- Ketimin- Enamin-

Tautomerie

Der Unfähigkeit der einfachen Aldehyde und Ketone, isolierbare Enole zu bilden, entspricht das Unvermögen der einfachen Schiffschen Basen, sich in isolierbare Enamine umzuwandeln. Einfache Enamine[+)] sind daher nur dann beständig, wenn sie tertiäre Amine sind, die wie Enoläther nicht mehr tautomerisieren können.

[+)] Darunter seien Enamine verstanden, deren Vinylamingruppierung weder konjugiert noch Bestandteil eines Ringes ist.

Prim. und sek. Enamine lassen sich nicht fassen, weil sie entweder sofort in die zugehörigen Schiffschen Basen oder in Äthylenimine übergehen. So hat sich das 1888 von S.Gabriel[26] durch Bromwasserstoffabspaltung aus β-Bromäthyl-amin erhaltene Amin bei näherer Untersuchung durch C.C.Howard und W. Marckwald[34] nicht als das erwartete Vinylamin, sondern als Äthylenimin erwiesen.



(1)

Eigenartigerweise haben die einfachen und daher stets tert. Enamine bisher wenig Interesse gefunden. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich ausschließlich mit ihnen.

Viel mehr ist über konjugierte Enamine, die bedeutend stabiler und leichter darstellbar sind, bekannt. Die Konjugation der Enamin-Doppelbindung mit einer oder mehreren olefinischen Doppelbindungen, mit aromatischen Ringen, besonders aber mit einer Carbonylgruppe, wirkt derart stabilisierend, daß auch primäre und sekundäre Enamine existenzfähig werden.

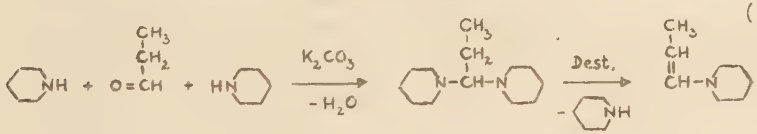
Bevor auf die eigene Arbeit eingegangen wird, seien zwei Darstellungsmethoden sowie einige wichtige Reaktionen der Enamine kurz beschrieben.

II. Darstellungsmethoden für Enamine

Von den vielen Wegen, die zur Darstellung von Enaminen eingeschlagen worden sind, haben sich für die Synthese der einfachen Vinylamine nur die folgenden als präparativ brauchbar erwiesen.

1. Kondensation von Aldehyden mit sek. Aminen (Methode von C.Mannich und H.Davidsen).

C.Mannich und H.Davidsen[55] haben 1936 die Reaktion zwischen aliphatischen Aldehyden und sek. Aminen studiert. Im allgemeinen bilden sich schon bei Raumtemperatur, zweckmäßig in Gegenwart eines wasserbindenden Kondensationsmittels wie Kaliumcarbonat oder Calciumoxyd, aus den Komponenten unter Wasseraustritt Alkyliden-bis-amine. In manchen Fällen ist es notwendig, zu dieser N,N-Acetalisierung der Aldehyde[28] das Gemisch zu erwärmen. Beim Versuch, derartige N,N-Acetale durch Destillation zu reinigen, entdeckten die Autoren, daß schon unter verhältnismäßig milden Bedingungen unter Abspaltung von einem Mol des eingesetzten sek. Amins Enaminbildung eintritt. Gl.(2) stellt diese Reaktionsfolge am Beispiel der Umsetzung zwischen Propionaldehyd und Piperidin dar.



(2)

Die Trennung der beiden Endprodukte durch Destillation gelingt nur dann, wenn der Siedepunkt des sek. Amins beträchtlich unter dem des Enamins liegt. Da sich beide Stoffe mit Leichtigkeit wieder zum Alkyliden-bis-amin vereinigen, muß man sorgfältig fraktionieren. Folgendes Verfahren hat sich bewährt:

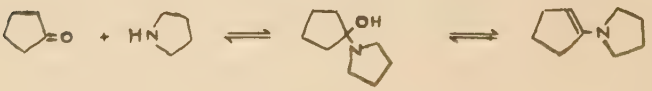
Die vom Kondensationsmittel befreiten N,N-Acetale werden in einer Destillationsapparatur bei Normaldruck oder schwachem Vakuum der "Zersetzungsdestillation" unterworfen. Sobald ein starker Temperaturanstieg anzeigt, daß das sek. Amin abgetrennt ist, wechselt man die Vorlage und fängt das Enamin auf. Dieses wird anschließend bei stärkerem Vakuum sorgfältig fraktioniert. Die Enamine fallen gewöhnlich als farblose Öle in Ausbeuten von 30-60% d.Th. an. Die Methode eignet sich besonders zur Darstellung von Enaminen aus Aldehyden, die

selbstverständlich mindestens ein Wasserstoffatom in α-Stellung zur Carbonylgruppe enthalten müssen.

2. Kondensation von cyclischen Ketonen mit sek. Aminen (Methode von M.E.Herr und F.W.Heyl).

Das 1952 von M.E.Herr und F.W.Heyl[32] entwickelte Verfahren, nach dem ebenfalls Enamine aus Aldehyden dargestellt werden können, wendet man dann bevorzugt an, wenn man Enamine aus cycl. Ketonen erhalten will. Ein Gemisch molarer Mengen an Carbonylverbindung und sek. Amin wird in einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel, z.B. Benzol oder Toluol, unter Rückfluß solange erhitzt, bis sich in einer angeschlossenen Wasserfalle kein Reaktionswasser mehr ausscheidet. Man kann auch das rückfließende Lösungsmittel durch eine mit einem Trocknungsmittel beschickte Soxhlet-Hülse tropfen lassen. Bei Ketonen ist es häufig notwendig, zur Reaktionsbeschleunigung eine Spatelspitze p-Toluol-sulfonsäure oder einige Gramm Montmorillonit-Katalysator K 10[33)36)] hinzuzufügen.

Bei dieser Methode kommt es nicht zu der sterisch behinderten N,N-Acetalisierung der Carbonylverbindung; die Wasserabspaltung findet vielmehr schon aus dem N-Halbacetal statt, das mit dem Aldehyd bzw. Keton und dem sek. Amin im Gleichgewicht steht. Durch die Entfernung des Reaktionswassers wird das Gleichgewicht laufend zugunsten des gewünschten Enamins verschoben. Die Ausbeuten schwanken, können jedoch 90% d.Th. erreichen. Gl.(3) beschreibt die Darstellung des 1-Pyrrolidino-cyclopentens-(1) nach der Methode von Herr und Heyl.



(3)

III. Nachweis und Analyse der Enamine

Enamine entfärben Brom und Kaliumpermanganat augenblicklich. Eine Verbrennungsanalyse empfiehlt sich nur dann, wenn sie unverzüglich nach der Destillation durchgeführt werden kann. Besonders bewährt hat sich die Titration der Hydrolyseprodukte, die in folgender Weise vorgenommen wird[4)61)].

Eine Probe des Enamins wird in 50-proz. Methanol gelöst und mit 0,1n-Salzsäure gegen Bromphenolblau titriert. Dadurch bestimmt man das hydrolytisch abgespaltene sek. Amin ("Aminwert"). Zur Ermittlung der gelösten Carbonylverbindung wird mit einer 0,5n-Hydroxylaminlösung (ebenfalls in 50-proz. Methanol) im Überschuß versetzt. Die durch die Oximbildung freiwerdende Salzsäure wird mit 0,5n-Natronlauge bis zu einem dichroitischen Rotblau titriert. Nun kocht man auf, läßt abkühlen und titriert eventuell nochmals freigewordene Salzsäure. Dies wird so lange wiederholt, bis beim Erkalten der rotblaue Farbton unverändert bestehen bleibt.

Aminwert und Carbonylwert müssen innerhalb der Fehlergrenzen der Methode das gleiche Äquivalentgewicht liefern.

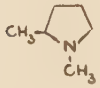
Besonders wertvoll zur Erkennung der Enamine sind ihre UV- und IR-Spektren.

Ultraviolett-Spektren.

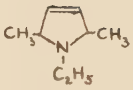
Während gesättigte tert. Amine bei etwa 213 mμ absorbieren, tritt bei einfachen Enaminen ein Absorptionsmaximum zwischen 220 und 240 mμ auf[4)45)]. Die bathochrome Verschiebung, die von einer Intensitätsverstärkung begleitet ist, geht auf die π,p-Wechselwirkung der Elektronen zurück[+)]. Weiter vom Aminstickstoff entfernte Doppelbindungen geben zu keiner nennenswerten Verschiebung Anlaß, wie das folgende

[+)] Nach R.Tschesche und G.Snatzke[71)] bleibt die Einführung einer Doppelbindung in α,β-Stellung zu einem tert. N-Atom dann ohne Einfluß auf das UV-Spektrum des Amins, wenn die Vinylamingruppierung und alle unmittelbar damit verknüpften Atome an einer koplanaren Einstellung gehindert werden.

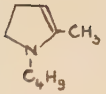
Beispiel zeigt[45)51)]:



214 mμ



215 mμ



238 mμ

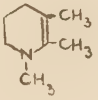
Infrarot-Spektren.

Im IR-Spektrum der Enamine beobachtet man eine starke und scharfe Bande in der 6μ-Region, die durch die Valenzschwingung der >C=C<-Doppelbindung verursacht wird. Substituenteneffekte machen sich verhältnismäßig wenig bemerkbar. Die Doppelbindungsbande verschiebt sich bei der Salzbildung in charakteristischer Weise[51)]. Man kann heute allein mit IR-Spektren einwandfrei beweisen, was für ein Salztyp sich gebildet hat. Darauf wird im V.Abschnitt ausführlich eingegangen werden.

Eine mittelstarke Bande bei 940 cm^{-1} scheint eine trans-Doppelbindung anzuzeigen[14)].

Die folgenden Beispiele sind Arbeiten von N.J.Leonard und Mitarbb.[46)51)] entnommen.

1649 cm^{-1}



1657 cm^{-1}

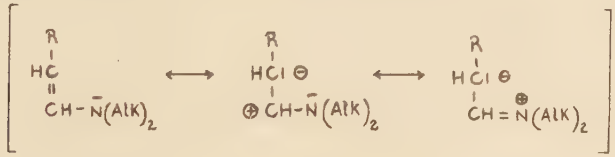
1652 cm^{-1}

IV. Die chemischen Eigenschaften der Enamine

Tertiäre Enamine lassen einerseits die Reaktionen tert. Amine, andererseits die der Olefine erwarten. Mit klassischen

Vorstellungen allein läßt sich die besonders große Reaktionsfähigkeit der Stoffklasse nicht erklären; dagegen gestattet die Elektronentheorie der chemischen Bindung Voraussagen, die durch das Experiment bestätigt werden.

Die mesomeren Strukturformeln b und c zeigen, daß am β-Kohlenstoffatom eine erhöhte Elektronendichte herrscht, welche die nucleophile Reaktionsbereitschaft der olefinischen Doppelbindung beträchtlich verstärkt.



a b c

Über die Beteiligung der mesomeren Grenzstrukturen b und c am Grundzustand einer Enaminmolekel ist man jedoch auf Vermutungen angewiesen; man kann daher nicht voraussagen, ob elektrophile Reagentien am Stickstoff- oder am β-Kohlenstoffatom angreifen werden.

Die Kernfrage der Enaminchemie, mit der sich auch die vorliegende Arbeit beschäftigt, läßt sich folgendermaßen ausdrücken:

> Reagieren Enamine als (ungesättigte) tertiäre Amine mit dem Elektronenpaar am Stickstoffatom (Formel a) oder als vinyloge Amine mit dem Elektronenpaar am β-Kohlenstoffatom (Formel b ⟷ c) ?

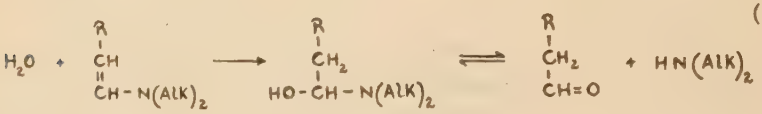
Diese Frage ist insbesondere dann von Bedeutung, wenn das Enamin am β-Kohlenstoffatom noch ein Wasserstoffatom enthält. Dann besteht nämlich die Möglichkeit, daß gemäß dem Vinylogieprinzip das Enamin die Reaktionen der sek. aliphatischen Amine eingeht.

Die in der Literatur beschriebenen Umsetzungen, auf die näher einzugehen zu weit führen würde, wie die Alkylierung [6)16)38)40)58)65)69)73)], Acylierung [2)4)35)36)37)69)], Halogenierung [59)]

und Reduktion[3)52)55)] von Enaminen, ferner Michael-Additionen von Enaminen[4)16)17)18)65)-69)] sowie die Anlagerung H-acider Verbindungen zeigen, daß α,β-ungesättigte Amine stark nucleophile Substanzen sind, deren Reaktionen durch das ungebundene Elektronenpaar bestimmt werden. Aus der Tatsache, daß elektrophile Agentien mit Vorliebe am β-Kohlenstoff angreifen, die Enamine also als vinyloge Amine reagieren, kann auf eine starke Beteiligung der mesomeren zwitterionischen Grenzstruktur c geschlossen werden.

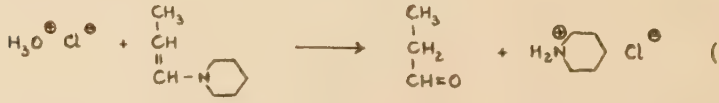
Im Hinblick auf Darstellung und Handhabung der einfachen Vinylamine ist ihr Verhalten gegenüber Wasser und Oxydationsmitteln von besonderer Bedeutung.

Bereits durch kaltes Wasser werden die Basen rasch hydrolysiert (Gl.4).



(4)

Noch schneller verläuft die Hydrolyse mit wäßrigen Säuren. So wird beispielsweise 1-Piperidino-propen-(1) durch Salzsäure fast augenblicklich in Propionaldehyd und Piperidinhydrochlorid zerlegt:



(5)

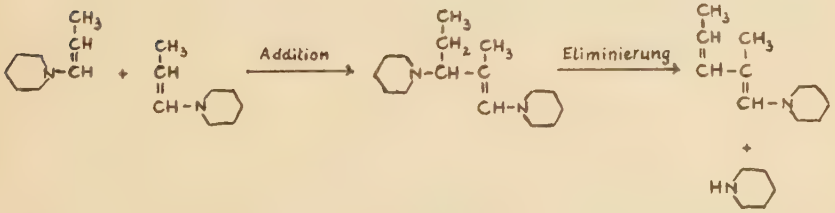
Von den beständigeren cyclischen Enaminen lassen sich mit wäßrigen Säuren Salze erhalten. Darauf sowie auf die Einwirkung wasserfreier Säuren wird im V. Kapitel ausführlich eingegangen.

Läßt man ein einfaches Enamin offen an der Luft stehen, so färbt sich die Flüssigkeit rasch gelb und geht allmählich in ein dunkelbraunes Harz über. Besonders die allereinfachsten Enamine sind sehr empfindlich gegenüber Luftsauerstoff. Über die Vorgänge, die sich bei der Autoxydation abspielen, ist bisher nichts bekannt geworden.

Gegen Ozon und Natriumdichromat verhalten sich Enamine wie Olefine[32)63)64)].

> Aus diesen Befunden ergibt sich die Notwendigkeit, beim Arbeiten mit Enaminen alle Operationen unter sorgfältigem Ausschluß von Wasser, Säuren und Luftsauerstoff durchzuführen.

Eine wichtige Reaktion, die die charakteristische Unbeständigkeit der Stoffklasse auch unter den genannten Vorsichtsmaßregeln erklärt, ist die von C.Mannich und E.Kniss[56)] 1941 untersuchte Selbstkondensation der einfachen Vinylamine. Sie läuft schon bei Raumtemperatur langsam ab, was man am Absinken des Carbonylwertes (vgl. III. Kapitel) mit der Zeit feststellen kann. Durch Erhitzen wird die Kondensation stark beschleunigt, deren Anfangsstadium sich als Anlagerung einer Enamin-Molekel an eine andere formulieren läßt (Gl.6). Dabei entsteht ein vinyloges N,N-Acetal, das der Amineliminierung ebenso zugänglich ist wie ein gewöhnliches N,N-Acetal.



(6)

Der Prozeß kann sich analog wiederholen, so daß schwer aufzuarbeitende Gemische gebildet werden[56].

V. Salzbildung bei Enaminen

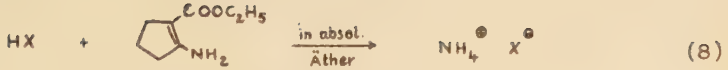
Definierte und in ihrer Konstitution aufgeklärte Salze von einfachen, d.h. nicht-cyclischen und nicht-konjugierten Enaminen sind bisher nicht bekannt. Es hat zwar nicht an Versuchen gefehlt, Hydrochloride oder Pikrate darzustellen; zu klaren Ergebnissen haben diese Untersuchungen jedoch nicht geführt.

So haben J.v.Braun und G.Kirschbaum[11] 1919 eine zähe, dunkle Abscheidung erhalten, als sie bei Raumtemperatur Chlorwasserstoff in die Lösung von N-Methyl-N-vinyl-anilin in absol. Äther einleiteten. Mit Wasser entstanden aus dem Niederschlag Acetaldehyd und N-Methyl-anilin-hydrochlorid. Mit Pikrinsäure ging das Enamin in ein dunkles Öl über, das sich allmählich in ein amorphes Pulver umwandelte.

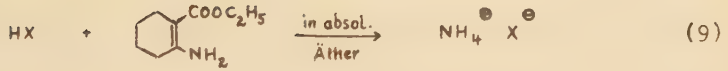
W.Krabbe und K.H.Schmidt[40] konnten das Enamin aus Diphenylacetaldehyd und Ammoniak in ein nicht umkristallisierbares Pikrat vom Schmp. 273° (Zers.) überführen; mit trockenem Chlorwasserstoff fiel in Äther eine weiße, schwammige und zersetzliche Masse aus.

Auch B.Witkop[75] versuchte 1956 vergeblich, definierte Salze zu erhalten. Er faßte immer nur das Salz des bei der Darstellung der Enamine verwendeten Amins, wie die folgenden Gleichungen zeigen.

(7)



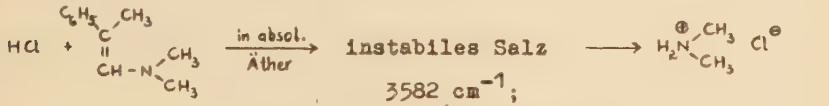
(8)



(9)

HX = HCl oder Pikrinsäure

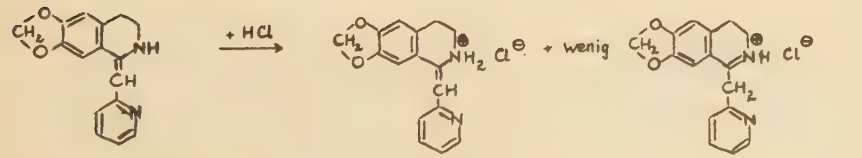
Lediglich in einem Fall konnte er ein nicht weiter untersuchtes, instabiles Salz isolieren und dessen IR-Spektrum aufnehmen:



3582 cm^{-1};
2665-2855 cm^{-1} (Ammonium);
2420 cm^{-1} (Ammonium);
1730 cm^{-1}; 1684 cm^{-1}

(10)

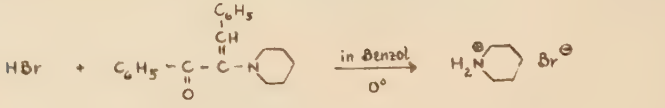
Aus der geringen Verschiebung der UV-Absorption bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf das folgende komplizierte Enamin schloß B.Witkop[75], daß überwiegend Ammoniumsalzbildung erfolgt.



(11)

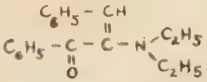
384 mμ 380 mμ

N.H.Cromwell und D.J.Cram[23] konnten trotz wasserfreien Arbeitens mit Bromwasserstoff aus α-Piperidino-benzalacetophenon nur Piperidin-hydrobromid erhalten (Gl.12).

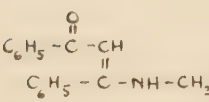


(12)

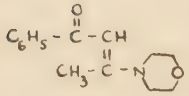
Andere Keton-Enamine lieferten in den Händen von N.H.Cromwell und Mitarbb.[19)-22)] zersetzliche, nicht näher charakterisierte Hydrochloride bzw. Hydrobromide:



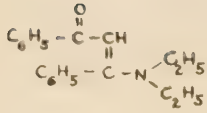
farbloses Hydrochlorid vom Schmp. 106–110° [19].



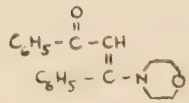
farbloses Salz vom Schmp. 172–174°, das durch Wasser hydrolysiert wird; unlöslich in siedendem Benzol, mäßig löslich in Äthanol[22].



halbfestes Hydrochlorid, das sich sehr rasch zersetzt[21].

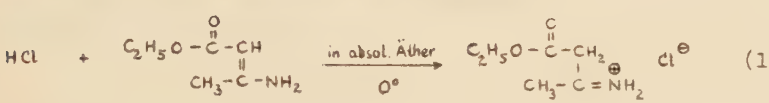


öliger Niederschlag[19].



zersetzliches Salz[20].

Nach B.Witkop[75] bildet β-Amino-crotonsäureäthylester mit HCl ein instabiles Hydrochlorid, dessen IR-Spektrum für das Vorliegen eines Immoniumsalzes spricht.

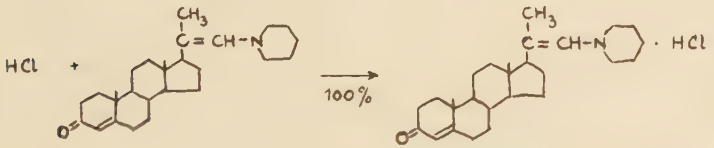


(13)

3510 cm^{-1}, 3345 cm^{-1} (NH)	2010 cm^{-1} (Immonium)
1667 cm^{-1} (C=O)	1715 cm^{-1} (C=O)
1624 cm^{-1} (C=C)	1663 cm^{-1} ($C=\overset{\oplus}{N}H_2$)

Die in der Base infolge der Konjugation verschobene Esterbande erscheint im Salz an der normalen Stelle (1715 cm^{-1}). Zusätzlich tritt eine für Immonium-Wasserstoffatome charakteristische neue Bande bei 2010 cm^{-1} auf.

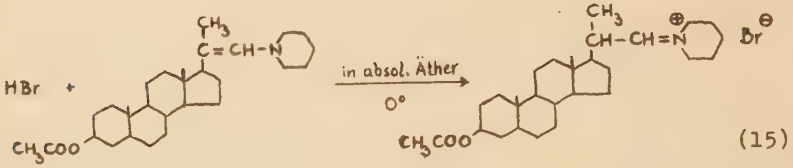
Ein Salz eines nicht-cyclischen und nicht-konjugierten Enamins haben M.E.Herr und F.W.Heyl[32] erhalten, als sie trockenen Chlorwasserstoff in die Lösung des Enamins aus 3-Keto-bisnor-4-cholen-aldehyd und Piperidin in einem Gemisch aus Äther und Benzol einleiteten. Die Konstitution des farblosen, hygroskopischen Hydrochlorids wurde jedoch nicht aufgeklärt.



(14)

Ein eindeutiges Ergebnis bekamen erst R.L.Pederson, J.L. Johnson, R.P.Holysz und A.C.Ott[59] 1957 mit einem weiteren Steroid-enamin. Nach dem IR-Spektrum (s.u.) entsteht mit Bromwasserstoff ein Immoniumsalz und nicht ein Ammoniumsalz.

Die Reaktion ist daher nach Gl.(15) zu formulieren.



(15)

Schmp. 224-227°

1646 cm^{-1} (>C=C<) 1666 cm^{-1} (>C=$\overset{\oplus}{N}$<)

Sofern man dieses Enamin den einfachen Vinylaminen zurechnet, ist es das einzige bisher bekannte, definierte Salz eines nicht-konjugierten und nicht-cyclischen Enamins.

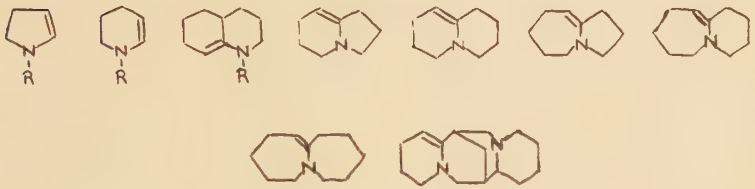
E.Benzing[4] hat 1956 festgestellt, daß das UV-Absorptionsmaximum zwischen 220 u. 230 mμ von 1-Morpholino-buten-(1) bzw. 1-Morpholino-cyclohexen-(1) verschwindet, wenn man der Lösung der Vinylamine in Hexan oder Isopropanol Carbonsäuren zufügt. Die Deutung des überraschenden Befundes, daß die Reaktionen umso rascher verlaufen, je schwächer die Säure ist, macht große Schwierigkeiten, zumal nicht untersucht worden ist, um welche Reaktionen es sich dabei handelt. Das folgende Beispiel aus der Dissertation von E.Benzing[4] ist typisch.

	Säure	k_2 $\left[\frac{\text{Liter}}{\text{Mol} \cdot \text{Minute}}\right]$
in Isopropanol	Essigsäure	139
	Chloressigsäure	85
	Dichloressigsäure	14
	Trichloressigsäure	6,4

Die eingehendsten Untersuchungen zur Klärung der Frage, in welcher Weise Säuren auf Enamine einwirken, wurden von N.J.Leonard[42)-52)] durchgeführt. Er arbeitete ausschließlich

mit cyclischen Enaminen, deren Salze sich in Gegenwart von Wasser darstellen lassen. In der Mehrzahl der Fälle überführte er das Enamin in alkoholischer Lösung mit 65-proz. Überchlorsäure in das überchlorsaure Salz.

Untersucht wurden Enamine mit den folgenden Ringsystemen:



Die ausführlichen Arbeiten brachten klare Ergebnisse:

Die meisten der cyclischen Enamine addieren ein Proton in β-Stellung und gehen in Immoniumsalze über. Viel seltener entstehen Ammoniumsalze oder Immonium- und Ammoniumsalz nebeneinander. Der Konstitutionsbeweis läßt sich IR-spektroskopisch erbringen. Wie im III. Kapitel ausgeführt, zeigen Enamine eine scharfe Bande in der 6μ-Region, welche durch die Valenzschwingung der >C=C<-Doppelbindung verursacht wird. Immoniumsalze absorbieren vermöge der $\overset{\oplus}{>}C=N<$-Schwingung ebenfalls in der Gegend von 6μ, aber stets um etwa 20 bis 40 cm^{-1} kürzerwellig als das zugrunde liegende Vinylamin. Nach dem umfangreichen, von N.J.Leonard erarbeiteten Material kann kein Zweifel daran bestehen, daß diese Bande bei ca. 1680 cm^{-1} für Immoniumsalze charakteristisch ist. Demgegenüber tritt bei Ammoniumsalzen ein breiter Absorptionstrog zwischen 3,2 und 4,5μ auf, der nicht zu verkennen ist und in den Spektren der Immoniumsalze tert. Enamine nicht erscheint. Abbildung 1 zeigt das Spektrum eines Immoniumsalzes, Abbildung 2 das des Hydrochlorids des zugehörigen gesättigten tert. Amins.

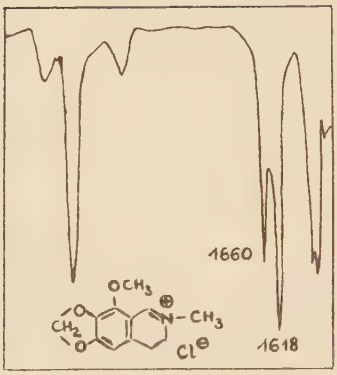


Abbildung 1
Immonium 1660 cm^{-1}
Arom. 1618 cm^{-1}

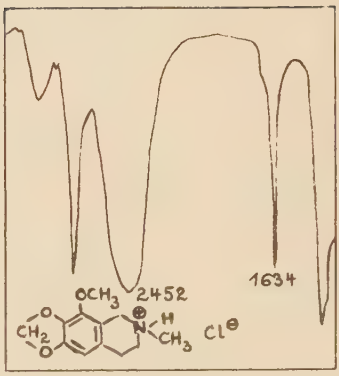


Abbildung 2
Ammonium 2452 cm^{-1}
Arom. 1634 cm^{-1}

Allerdings ist es nach den bisherigen Ergebnissen nicht möglich, einen Zusammenhang zwischen Enamin-Struktur und der Art der Salzbildung anzugeben. Man findet in der Literatur keine Erklärung dafür, daß 2-substituierte Δ^2-Tetrahydropyridine immer Immoniumsalze, in 2-Stellung unsubstituierte Δ^2-Tetrahydropyridine zuweilen ein Gemisch von Immonium- und Ammoniumsalz liefern[51].

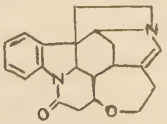
Nur in einem Fall bilden sich immer Ammoniumsalze, nämlich dann, wenn man von einem Vinylamin ausgeht, dessen Immonium-Doppelbindung an einem Brückenkopf stehen würde. Nach der Bredtschen Regel ist es verständlich, daß derartige Enamine der Immoniumsalzbildung ausweichen. Solche Enamine bieten zugleich den eindruckvollsten Beweis dafür, daß die Instabilität und besondere Reaktionsfähigkeit der α,β-ungesättigten Amine auf ihrer Möglichkeit zum Übergang in die Immoniumstufe beruht. Ist die Beteiligung der mesomeren,

zwitterionischen Grenzstruktur am Grundzustand sterisch gehindert, so wird das Enamin zu einem ebenso beständigen Amin, wie es z.B. β,γ-ungesättigte Amine sind. Beim Δ^2-Dehydrochinuclidin tritt dies deutlich hervor.

Δ^2-Dehydrochinuclidin nach der Bredtschen Regel unwahrscheinlich.

1) Die für Enamine charakteristische UV-Absorptionsbande bei 230 mμ tritt nicht auf.
2) Mit Säuren bilden sich sehr stabile und hochschmelzende Ammoniumsalze. Beispielsweise schmelzen Hydrochlorid und Hydroperchlorat über 300°.
3) Man kann Δ^2-Dehydrochinuclidin stundenlang mit Salzsäure kochen, ohne das Hydrolyse eintritt !
4) Erhitzt man Δ^2-Dehydrochinuclidin 24 Stunden lang im Bombenrohr mit Bromwasserstoff auf 160°, so entsteht das Hydrobromid des 3-Bromchinuclidins. Die Anlagerung der Säure an die Doppelbindung erfolgt also invers.
5) Brom greift die Doppelbindung bei 20° überhaupt nicht an.

Diese Befunde von C.A.Grob, A.Kaiser und E.Renk[27] stehen im Einklang mit dem Verhalten des Neostrychnins[44], das mit Säuren ebenfalls stabile Ammoniumsalze bildet.



Neostrychnin

Zusammenfassend kann folgendes festgestellt werden:

1. Bicyclische oder polycyclische Enamine, die nach der Bredtschen Regel keine Immoniumsalze bilden können, liefern mit Säuren stabile Ammoniumsalze.

2. Cyclische Enamine gehen mit Säuren meistens in Immoniumsalze über; nur selten entstehen Ammoniumsalze oder Gemische aus Immonium- und Ammoniumsalz.

3. β-Amino-crotonsäureäthylester bildet ein instabiles Hydrochlorid, das nach dem IR-Spektrum ein Immoniumchlorid ist.

4. Von zwei relativ einfachen Steroid-enaminen wurden ein Hydrochlorid und ein Hydrobromid erhalten. Letzteres ist aufgrund seines IR-Spektrums ein Immoniumsalz.

5. Salze von einfachen Enaminen sind bisher nicht bekannt. Sämtliche Versuche, definierte Salze zu erhalten, sind fehlgeschlagen. Es konnten immer nur Spaltungsprodukte isoliert werden.

6. Der Übergang eines Enamins ins Immoniumsalz ist von einer kurzwelligen Verschiebung der IR-Doppelbindungsbande bei 6μ um 20 bis 40 cm^{-1} begleitet. Ammoniumsalze zeigen im IR einen breiten Absorptionstrog zwischen 3,2 und 4,5μ.

VI. Aufgabe der eigenen experimentellen Arbeit

Zunächst sollten einige möglichst einfache Enamine aus der aliphatischen und alicyclischen Reihe nach bekannten Methoden dargestellt und durch Analyse, IR- und UV-Spektrum charakterisiert werden. Danach sollte der Versuch unternommen werden, einen Teil dieser α,β-ungesättigten Amine in reine Hydrochloride überzuführen und deren Eigenschaften zu studieren.

Dabei interessierten folgende Fragen:

1. Verläuft die Salzbildung einheitlich ?
2. Werden Immonium- oder Ammoniumchloride gebildet oder beide Salze nebeneinander ?
3. Welche Bedingungen sind optimal für die Salzbildung ?
4. Ist die Menge des angewandten Chlorwasserstoffs von Einfluß auf die Produkte ?
5. Treten bei der Umsetzung mit Chlorwasserstoff Kondensationen oder Zersetzungen auf ?

Zur Aufklärung der Struktur der Salze war die Aufnahme ihrer IR- und UV-Spektren vorgesehen. Als Referenzsubstanz sollte eines der salzartigen N-Chlormethyl-dialkylamine, deren Immoniumsalz-Natur einwandfrei gesichert ist, dargestellt und entsprechend IR- und UV-spektroskopisch untersucht werden. Ferner schien die Synthese von Vergleichspräparaten auf unabhängigem Wege wünschenswert.

Im 2. Teil der Arbeit wurde angestrebt, die Konstitution der Enaminsalze auch durch chemische Umsetzungen zu beweisen. Für den Fall, daß die geschilderte Methode zu Immoniumsalzen führte, war zu hoffen, daß Kondensationen zwischen nucleophilen Stoffen und Immoniumsalzen durchgeführt werden können.

Die Hauptaufgabe der Arbeit sollte die einwandfreie Beantwortung der Frage sein, ob einfache Enamine mit Chlorwasserstoff Immonium- oder Ammoniumsalze bilden.

II. Ergebnisse der eigenen experimentellen Arbeit

1. Darstellung und Eigenschaften von Enaminen.

Nach Mannich und Davidsen[55] und dem Verfahren von M.E.Herr und F.W.Heyl[32] für cyclische Ketone wurden 10 neue und 5 bereits beschriebene Enamine dargestellt und durch Siedepunkt, Brechungsindex, Analyse, IR- und UV-Spektren charakterisiert.

Die Wahl verschieden substituierter Aldehyde bzw. verschiedener Ketone gab Gelegenheit zum Studium der strukturellen Einflüsse, die für Bildung und Stabilität der Enamine von Bedeutung sind. Als Carbonyl- und Aminkomponenten wurden eingesetzt:

Carbonylverbindungen		sek. Amine
Acetaldehyd	Isovaleraldehyd	Diäthylamin
Propionaldehyd	2-Äthyl-hexanal	Äthyl-butyl-amin
n-Butyraldehyd	Heptanal	Pyrrolidin
Isobutyraldehyd	Cyclopentanon	Piperidin
Diäthylacetaldehyd	Cyclohexanon	Morpholin

Durch Variation von Druck und Temperatur bei den Zersetzungsdestillationen konnten für jedes Enamin die optimalen Bildungsbedingungen ermittelt werden. Um Störungen bei der Darstellung zu vermeiden, wurde stets nur gereinigtes Ausgangsmaterial verwendet.

Die Bildung der Alkyliden-bis-amine erfolgte im allgemeinen in exothermer Reaktion. Es erwies sich als zweckmäßig, beim Zusammengeben der Reaktionspartner die Temperatur auf ca. 0° zu halten und anschließend bei Raumtemperatur einige Stunden zu rühren. Auf diese Art hergestellte Bis-amine ergaben die höchsten Enamin-Ausbeuten. Während die Kondensation in neun Fällen glatt vonstatten ging, blieb sie beim Versuch, Bis-diäthylamino-isobutan darzustellen, aus. Beim Vermischen von Diäthylamin mit der äquivalenten Menge Isobutyraldehyd in Gegenwart von Pottasche war weder Erwärmung zu beobachten,

noch lieferte die Destillation der Flüssigkeit das gewünschte Vinylamin. Lediglich Ausgangsmaterial wurde isoliert. Versuche, die Kondensation mit Calciumoxyd zu erzwingen[55], führten ebenfalls zu keinem befriedigenden Ergebnis. In 17-proz. Ausbeute dagegen entstand das Enamin, wenn zur Darstellung des Bis-amins ein großer Überschuß an Kaliumcarbonat eingesetzt und das Gemisch unter heftigem Rühren längere Zeit auf 80° erhitzt wurde.

Die geringe Bildungstendenz des Bis-diäthylamino-isobutans erklärt sich einerseits aus den ungunstigen sterischen Verhältnissen am Aldehyd, andererseits aber auch durch den Bau des Diäthylamins, dessen Reaktionszentrum am Stickstoff, wie man am Stuart-Briegleb-Kalottenmodell erkennen kann, eingeklemmt ist. Dasselbe ist beim Äthylbutylamin der Fall im Gegensatz zu den cyclischen Aminen Pyrrolidin, Piperidin und Morpholin. Von überwiegender Bedeutung für die Bis-amin-Bildung scheint die Beschaffenheit des Amins zu sein. Ein Vergleich der Enamin-Ausbeuten in Tabelle I macht diese Annahme wahrscheinlich: Durchweg liefern cyclische Amine bessere Ausbeuten an Enaminen als offenkettige Amine. Das ist selbst dann der Fall, wenn diese Amine mit sterisch ungünstigen Carbonylkomponenten umgesetzt werden.

Scheinbar abweichend von dieser Regel verhielt sich 1-Pyrrolidino-propen-(1). Die Ursache für die relativ geringe Ausbeute von nur 38% ist hier in der bereits erwähnten, von Mannich und Kniss[56] beobachteten Selbstkondensation der Enamine zu suchen, die schon bei Raumtemperatur, viel rascher aber in der Hitze stattfindet. Die ausgeprägte Neigung der Verbindung zur Kondensation gab sich deutlich bei der Bestimmung des Brechungsindex zu erkennen, der im Laufe weniger Sekunden so rasch anstieg, daß eine genaue Ablesung nicht möglich war. Auch die Analyse der Substanz, die wie bei den anderen Enaminen unmittelbar nach der Destillation durchgeführt wurde, zeigte weitgehende Kondensation an. Während das durch die Amin-Titration ermittelte Äquivalentgewicht mit dem theoretischen übereinstimmte, ergab die Carbonylgruppenbestimmung einen viel zu

hohen Wert. In weitaus größerem Umfange als in der Kälte fand die kondensierende Verknüpfung zweier Moleküle 1-Pyrrolidino-propen-(1) unter den Darstellungsbedingungen statt - bereits gebildetes Enamin war ja bis zur vollständigen Zersetzung des Bis-amins einer Temperatur von ca. 115° ausgesetzt -, weshalb die Ausbeuten stets niedrig blieben.

In noch stärkerem Maße kondensierte das Vinyl-äthylbutylamin. Die Synthese dieser Verbindung war insofern von besonderem Interesse, als an der Vinylgruppe unsubstituierte, nicht-konjugierte Enamine bisher nur in einzelnen Fällen bekannt geworden sind[25]. Die extreme Instabilität der Substanz - unmittelbar nach der sehr verlustreichen Destillation trat bei Raumtemperatur Braun- bis Schwarzfärbung ein - erschwerte ihre Reindarstellung, Charakterisierung und die unter VII,4 behandelte Überführung in das Hydrochlorid erheblich.

Die Bildung von Kondensationsprodukten erfolgte in abgeschwächtem und unterschiedlichem Maße auch bei der Darstellung der anderen Enamine, doch konnte sie meistens durch Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen, die im Versuchsteil näher beschrieben sind, weitgehend unterdrückt werden. Vorteilhaft war eine rasche Zersetzung der Bis-amine und ein schnelles Abdestillieren der Enamine.

> Ganz allgemein wurde festgestellt, daß die Anfälligkeit der Enamine für Selbstkondensationen, welche sowohl die Ausbeuten als auch die Haltbarkeit der Substanzen beeinträchtigen, vom Verzweigungsgrad und der Kettenlänge des Alkenylrestes abhängt.

So fallen z.B. 1-Piperidino-2-äthyl-n-hexen-(1) und 1-Morpholino-n-hepten-(1) in hohen Ausbeuten an und lassen sich längere Zeit unzersetzt aufbewahren, wogegen kleine, unverzweigte Alkenylgruppen enthaltende Enamine wie Vinyl-äthylbutylamin und 1-Pyrrolidino-propen-(1) sehr unbeständig sind. Bemerkenswert ist die relativ große Temperaturstabilität der cyclischen Enamine, die, abgesehen von 1-Äthylbutyl-aminocyclohexen-(1), trotz längeren Erhitzens des Reaktionsgemisches auf ungefähr 90° in durchschnittlich 70-proz. Ausbeute erhalten wurden.

Wie im theoretischen Teil erwähnt, sind Enamine oxydations- und hydrolyseempfindlich. Sie wurden deshalb unter Stickstoff und Ausschluß von Feuchtigkeit dargestellt und unter Stickstoff aufbewahrt. Ohne diese Vorsichtsmaßnahme färbten sie sich bald gelb. Beim Stehen an der Luft trat nach einiger Zeit Geruch nach Aldehyd auf. Alle dargestellten Verbindungen zeigten ferner das bekannte Verhalten der Enamine gegenüber Kaliumpermanganat und Brom. Die Reaktion mit Brom in absoluten Lösungsmitteln führte zur Bildung farbloser, sehr hygroskopischer Niederschläge.

Der Nachweis der Enamin-Doppelbindung wurde vor allem durch IR- und UV-spektroskopische Untersuchungen erbracht.

2. IR-Spektren der Enamine.

Die Kenntnis der gut definierten Bande der >C=C<-Streckschwingung im 6μ-Bereich, die, wie N.J.Leonard[42)-52)] an Hand zahlreicher Beispiele zeigte, auch bei Enaminen auftritt, gestattete eine weitere Charakterisierung der dargestellten Verbindungen als α,β-ungesättigte Amine durch Aufnahme ihrer IR-Spektren.

Sämtliche Spektren wurden mit dem selbstregistrierenden IR-Spektrophotometer, Perkin-Elmer, Modell 21, aufgenommen. Als Lösungsmittel eignete sich absolutes n-Hexan. Tetrachlorkohlenstoff, wegen der guten Durchlässigkeit im interessierenden Spektralgebiet sonst häufig als Lösungsmittel verwendet, verändert die Enamine, wie die baldige Trübung der Lö-

sung und die Bildung gelblicher Flocken zeigten. Zur Untersuchung gelangte nur hochgereinigtes Material. Außerdem wurden die Messungen unmittelbar nach der Destillation der Substanzen durchgeführt, um Störungen durch Selbstkondensation zu vermeiden.

Alle untersuchten Verbindungen zeigen im Spektrum die charakteristische Bande der >C=C<-Valenzschwingung bei 6μ (Tabelle I). Mit Ausnahme des Vinyl-äthylbutylamins (1628 cm^{-1}) absorbieren die von Aldehyden abgeleiteten Enamine bei etwas kürzeren Wellen (1647-1672 cm^{-1}) als die aus Cyclopentanon und Cyclohexanon erhaltenen (1622-1641 cm^{-1}). Die scharfe und intensive Bande ist nur bei einigen β-verzweigten Vinylaminen (1-Diäthylamino-isobuten-(1), 1-Piperidino-2-äthyl-n-buten-(1), 1-Piperidino-2-äthyl-n-hexen-(1)) nicht so stark ausgeprägt. Das bandenreiche Gebiet zwischen 8 und 10μ ist den C-N-Schwingungen zuzuordnen. Für partiell erfolgte Hydrolyse der Enamine während der Präparation spricht das gelegentliche Auftreten einer schwachen Bande bei 5,75μ, welche für die C=O-Valenzschwingung charakteristisch ist. Eine eindeutige Unterscheidung zwischen cis- und trans-C=C-Doppelbindungen war nicht möglich.

Die genaue Festlegung der >C=C<-Valenzschwingung interessierte besonders im Hinblick auf die später zu besprechende Salzbildung der Enamine.

3. <u>UV-Spektren der Enamine.</u>

Ebenso wie die IR-Spektren schien die Ultraviolettabsorption der Enamine sowohl zur Charakterisierung der Basen als auch zur Erkennung der Struktur ihrer Salze geeignet. Nach den in der Literatur beschriebenen Fällen waren Absorptionsmaxima starker Intensität zwischen 220 und 240 mμ zu erwarten.

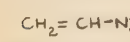
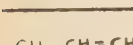
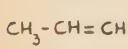
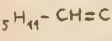
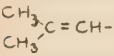
Die Substanzen wurden unter den gleichen Vorsichtsmaßregeln, wie im vorausgegangenen Abschnitt beschrieben, präpariert (zweimalige Destillation, Ausschluß von Feuchtigkeit, baldige Messung). Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit dem Zeiss Spektralphotometer PMQ II. Als Lösungsmittel diente

wiederum absolutes Hexan.

In guter Übereinstimmung mit den bisher bekannten UV-Spektren nicht-konjugierter Enamine absorbieren die dargestellten Verbindungen zwischen 220 und 235 mμ mit molaren Extinktionskoeffizienten von 3500 bis 9960 (Tabelle I). Wie Kontrollmessungen ergeben haben, sind die Werte nur bei Einhaltung identischer Versuchsbedingungen reproduzierbar. Die Steilheit der Absorptionsmaxima ist von Fall zu Fall etwas verschieden, doch haben alle Kurven einen gleichgerichteten stetigen Verlauf.

Tabelle I

Übersicht über die dargestellten Enamine

Enamin	Lit.	Ausb. in % d.Th.	Sdp.	Torr	IR in Hexan cm^{-1}	UV in Hexan λ_{max} mμ (ε_{max})
		18	41°	12	1628 stark	231 (4200)
		38	38°	12	1647 stark	234 (4890)
	1)55)	70	53-55°	12	1653 stark	226,5 (5930)
		40	37-38°	12	1648 stark	232,5 (8110)
		84	74-75°	12	1651 stark	229 (6240)
	3)	85	118°	12	1651 stark	225 (9960)
		17	56-57°	68	1662 mittel	222 (3500)
		73	43°	12	1672 stark	235 (6990)
		76	80,5°	12	1658 mittel	227 (4890)
		88	104-105°	12	1656 mittel	228 (4850)
		68	90-91°	12	1622 stark	222,5 (8020)
	5)7)41)	72	103-104°	12	1630 stark	220 (6870)
		15	101-102°	12	1630 stark	226 (5610)
	36)55)	70	108,5°	12	1637 stark	224,5 (8300)
	4)7)36)41)	69	113-114°	12	1641 stark	222,5 (7900)

4. Überführung von Enaminen in Hydrochloride und Komplexsalze.

Die Darstellung analysenreiner Enaminhydrochloride, vor allem aber ihre Isolierung und spektroskopische Untersuchung, bereitete erhebliche Schwierigkeiten. Während N.J.Leonard[42)-52)] Perchlorate cyclischer Enamine in wäßrigem Medium erhalten konnte, mußte hier bei den offenen auf strengen Ausschluß von Feuchtigkeit geachtet werden. Die Salze erwiesen sich nicht nur als außerordentlich hygroskopisch, sondern teilweise auch als sehr temperaturempfindlich, was ihre Handhabung zusätzlich erschwerte.

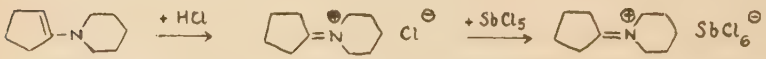
Wurde in die absolut-ätherische Lösung eines unverzweigten Enamins bei -80° unter Stickstoff und Feuchtigkeitsausschluß Chlorwasserstoff eingeleitet, so fiel nach kurzer Zeit ein farbloses Salz aus, das nach Entfernung des Kältebades schon unterhalb von 0° in eine gelbe bis bräunliche schmierige Masse überging. Beim Absaugen des Niederschlages in der Kälte und Aufbewahren im Exsikkator erfolgte ebenfalls Zersetzung, wie man an der raschen Verfärbung und am Schmierigwerden der Substanz erkennen konnte. So lieferte beispielsweise das Hydrochlorid vom 1-Piperidino-propen-(1), welches auf die beschriebene Art dargestellt und isoliert wurde, ein IR-Spektrum, das überhaupt keine definierten Banden, sondern nur breite Mulden enthielt. An der Luft wurde die unangenehm stechend riechende Kristallmasse augenblicklich schmierig und zerfloß.

Ebenfalls sehr hygroskopisch, aber wie die freien Basen merklich temperaturstabiler sind die Salze der β-verzweigten Enamine, z.B. das 1-Piperidino-2-äthyl-n-buten-(1)-hydrochlorid, das bei Raumtemperatur unzersetzt isoliert und UV-spektroskopisch untersucht werden konnte. Ein brauchbares IR-Spektrum wurde nicht erhalten, da die Substanz an der Luft sofort zerfloß.

Eine weitere Erschwerung, die außer der Temperatur- und Hydrolyseempfindlichkeit der Salze ihrer Reindarstellung im Wege stand, lag darin, daß sie mit überschüssigem Chlorwasserstoff zu öligen Flüssigkeiten weiterreagierten, die in indifferenten Lösungsmitteln wie Äther oder Hexan nicht oder

sehr wenig löslich waren. Die Öle stießen bei Raumtemperatur spontan HCl aus, reagierten jedoch nicht merklich bei Kaliumcarbonat. Eine IR-spektroskopische Untersuchung gab keinen Aufschluß über ihre Konstitution.

Da es in erster Linie zu klären galt, ob bei der Salzbildung Ammonium- oder Immoniumsalze entstehen und aller Wahrscheinlichkeit nach die zunächst ausgefallene Kristallmasse und nicht das Öl eines der möglichen Salze oder deren Gemisch darstellte, wurde ein Überschuß an Säure durch Dosierung des Chlorwasserstoffs mit Hilfe eines Gasometers vermieden und jeweils nur ein Äquivalent in die Enaminlösung eingeleitet. Wenn umgekehrt die Enaminlösung in mit HCl gesättigten Äther eintropfte, entstanden von vornherein schmierige Produkte. Die unbefriedigenden Ergebnisse bei der Isolierung und Aufnahme der IR-Spektren - trotz raschen Arbeitens zersetzten sich die Substanzen vor der Messung - legten den Versuch nahe, die Salze zu stabilisieren, ohne dabei ihre Ammonium- oder Immoniumstruktur zu verändern. Dies sollte durch Komplexbildung am Anion erreicht werden, z.B. nach folgender Gleichung:



(16)

Große Anionen wie $SnCl_6^{2\ominus}$ oder $SbCl_6^{\ominus}$ schienen geeignet, die Reaktionszentren der Kationen so weit abzuschirmen, daß mit einer besseren Handhabung der Verbindungen zu rechnen war. Die Richtigkeit dieser Annahme bestätigte sich. Allerdings waren auch hierbei zur Darstellung reiner Substanzen besondere Reaktionsbedingungen, die in zahlreichen Versuchen ermittelt wurden, genau einzuhalten.

Analysenreine Salze entstanden, wenn die Enaminhydrochloride bei tiefer Temperatur (-80°) in absol. Hexan sus-

pendiert und unter Rühren mit einer äquivalenten Menge Zinntetrachlorid oder Antimonpentachlorid in Hexan tropfenweise versetzt wurden. Äther konnte wegen der stürmisch verlaufenden Komplexbildung mit Zinntetrachlorid nicht verwendet werden. Wie man in getrennten Versuchen feststellte, liefern die freien Basen bei tiefer Temperatur und unter Ausschluß von Feuchtigkeit mit $SnCl_4$ ebenfalls farblose, feste, in Hexan unlösliche Additionsverbindungen, die sich bei Raumtemperatur und an der Luft bald unter Verfärbung und Schmierigwerden zersetzen. Es mußte deshalb Sorge getragen werden, daß bei der Komplexbildung aus Enaminhydrochlorid und $SnCl_4$ kein freies Enamin mehr zugegen war. Das Eintreten der Umsetzung gab sich meistens dadurch zu erkennen, daß der Niederschlag schwerer wurde und sich am Kolbenboden absetzte. Dies war mitunter erst dann der Fall, wenn das Kältebad für einige Minuten entfernt wurde. Kühlte man anschließend wieder, so blieb der Niederschlag farblos, andernfalls backte er zusammen und wurde gelblich. Zur Isolierung wurden die Komplexsalze unter Stickstoff und Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt und zur Entfernung von evtl. nicht umgesetztem Zinntetrachlorid, das bei der weiteren Handhabung der Salze Schmierigwerden verursachte und die Analysenwerte verfälschte, mit absol. Hexan gewaschen. Die Verunreinigungen gelb gewordener Produkte ließen sich mit Hexan und Äther nicht entfernen. Wasserfreies Aceton löste sie jedoch heraus, allerdings auch einen Teil der Komplexsalze, und hinterließ schneeweiße Substanzen. Beim Waschen mit Aceton mußte darauf geachtet werden, daß es nur kurze Zeit mit dem Niederschlag in Berührung blieb, da sonst Reaktion mit dem Komplexsalz eintrat. So fielen z.B. bei der Herstellung von N-(2-Äthyl-hexyliden)-piperidinium-hexachlorostannat ungefähr eine halbe Minute nach der Acetonwäsche im Filtrat farblose Kristalle aus, die, wie ein Vergleich der IR-Spektren bewies, nicht mit dem Hauptprodukt identisch waren. Spuren von Aceton entfernte man durch nochmaliges Nachwaschen mit absol. Äther.

Salze, die auf die beschriebene Art dargestellt und isoliert werden, sind unter Stickstoff im Exsikkator bei Raum-

temperatur z.T. längere Zeit beständig. Ihre Stabilität hängt von der Verzweigung des aus der Carbonyl-Komponente stammenden Alkylrestes ab und ist nach den experimentellen Beobachtungen außerdem eine Frage des Reinheitsgrades. Genaue stöchiometrische Verhältnisse lassen sich im Reaktionsgemisch nur schwer realisieren. Ein kleiner Überschuß einer der Komponenten ist fast immer vorhanden und reicht offensichtlich aus, um die Zersetzung einzuleiten. Wird er hingegen durch Auswaschen entfernt, erhöht sich die Haltbarkeit der Substanzen ganz beträchtlich. An der Luft zeigen die Komplexsalze unterschiedliche Beständigkeiten. So ist z.B. das N-Cyclopentyliden-piperidinium-hexachloroantimonat viel weniger hygroskopisch als das N-Propyliden-piperidinium-hexachlorostannat. Besonders vor spektroskopischen Messungen ist es jedoch ratsam, die Salze möglichst wenig mit Luft in Berührung zu bringen.

Zur Charakterisierung der gewonnenen Verbindungen wurden Chloridbestimmungen durchgeführt sowie Ultraviolett- und Infrarot-Spektren aufgenommen (Tabelle II). Schmelzpunktsbestimmungen ergaben keine eindeutigen Werte; es erfolgte in allen Fällen Zersetzung innerhalb eines größeren Temperaturintervalls. Die Löslichkeit der Salze in indifferenten organischen Mitteln war sehr gering und mäßig bis sehr gut in Lösungsmitteln hoher Dielektrizitätskonstante wie Acetonitril oder Dimethylformamid.

5. IR-Spektren der Enamin-Komplexsalze.

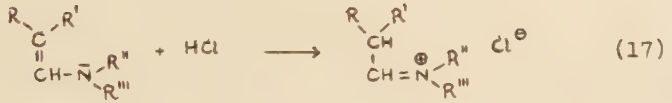
Im Gegensatz zu den unstabilisierten Enaminhydrochloriden lieferten die Komplexsalze definierte Spektren. Die Frage, ob bei der Salzbildung Ammonium- oder Immoniumchloride entstehen, die zu klären das Hauptanliegen der Arbeit war, konnte IR-spektroskopisch eindeutig beantwortet werden.

Nach den Untersuchungen von N.J.Leonard[42)-52)] war im Falle einer Immoniumsalzbildung eine hypsochrome Verschiebung der >C=C<-Valenzbande des Enamins, die einem Übergang von >C=C< nach $>C=\overset{\oplus}{N}<$ entspricht, zu erwarten. Bei Ammoniumsalzbildung hatte dagegen neben der unverschobenen >C=C<-Bande noch der breite, unverkennbare Ammoniumabsorptionstrog der $\overset{\oplus}{N}H$-Schwingung zwischen 3,2 und 4,5 μ erscheinen müssen (vgl. Abbildung 2).

Da schon Spuren von Feuchtigkeit die Salze oberflächlich hydrolysieren, bereitete die Präparierung der Proben große Schwierigkeiten. Die besten Ergebnisse lieferten rasch hergestellte Kaliumbromid-Preßlinge. Lösungsmittel haben sich nicht bewährt.

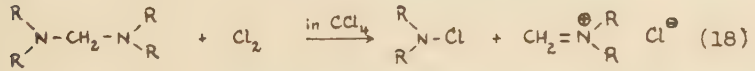
In sämtlichen Spektren tritt bei 6 μ eine scharfe Bande starker Intensität auf, die gegenüber der zugehörigen $\rangle C{=}C\langle$-Bande des Enamins um 7 bis 53 cm^{-1} hypsochrom verschoben ist. Der für die $\overset{\oplus}{N}H$-Schwingung typische Ammoniumtrog zwischen 3,2 und 4,5 μ fehlt (vgl. Tabelle II).

Dieser Befund zeigt in Verbindung mit den Analysenwerten eindeutig, daß bei der Überführung einfacher Enamine in ihre Hydrochloride der Angriff des Protons nicht am Stickstoff, sondern ausschließlich am β-Kohlenstoffatom erfolgt, daß also nicht Ammonium-, sondern Immoniumsalze entstehen.



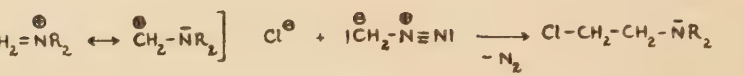
(17)

Zur weiteren Sicherung dieses Ergebnisses wurde ein spektroskopischer Vergleich mit einem der von H.Böhme[8] beschriebenen N-Chlormethyl-amine angestrebt. Diese Verbindungen erhält man durch Chlorolyse tetraalkylierter Diaminomethane.



(18)

Ihre Unlöslichkeit in organischen Solventien sowie einige charakteristische Reaktionen, z.B. die Umsetzung mit Diazomethan[9] nach folgender Gleichung,



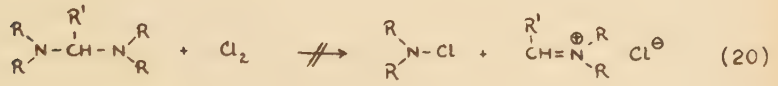
(19)

stellen ihre Immonium-Struktur außer Zweifel. Sie sind die einfachsten Immoniumsalze überhaupt, selbstverständlich aber nicht über Enamine zugänglich.

Da ihre spektroskopischen Daten bisher nicht bekannt waren, wurden zwei N-Chlormethyl-amine, N-Chlormethyl-piperidin und N-Chlormethyl-dibenzylamin, hergestellt und in Hexachlorostannate übergeführt. Die Aufnahme sauberer IR-Spektren wurde durch die außerordentliche Hygroskopizität und unzureichende Löslichkeit der Substanzen in Acetonitril vereitelt. Es gelang jedoch, nichtstabilisiertes N-Chlormethyl-piperidin unzersetzt zu spektroskopieren. Da das Salz weder in KBr noch in Lösungsmitteln ein brauchbares IR-Spektrum lieferte, wurde die durch etwa halbstdg. Verreiben mit Paraffinöl in einem mit P_2O_5 getrockneten und mit Stickstoff gefüllten Handschuhkasten erhaltene Suspension unmittelbar nach ihrer Herstellung untersucht. Im Spektrum dieser Suspension erscheint eine scharfe Bande bei 6μ, die gegenüber den $\rangle C{=}\overset{\oplus}{N}\langle$-Banden der Enamin-Komplexsalze nur um wenige cm^{-1} verschoben ist (vgl. Tabelle II). Wie aus den Spektren zweier verschieden vorbehandelter Proben hervorgeht, hängt die Intensität der Bande stark von der Teilchengröße in der Suspension ab.

In der guten Übereinstimmung des IR-spektralen Verhaltens von Enamin-Komplexsalzen und dem N-Chlormethyl-piperidin erhält die Formulierung der Enaminhydrochloride als Immonium-Verbindungen ihre entscheidende Stütze.

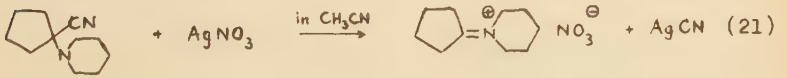
Versuche, die Spaltung tetraalkylierter Diaminomethane mit Chlor auf andere Alkyliden-bis-amine zu übertragen, um so auf unabhängigem Wege zu mit den Enaminhydrochloriden identischen Verbindungen zu gelangen, führten nicht zu dem gewünschten Ergebnis.



(20)

Die Chlorolyse von Äthyliden-bis-äthyl-butyl-amin lieferte lediglich Äthyl-butyl-ammoniumchlorid, N-Chlor-äthyl-butyl-amin und einen nicht näher untersuchten Teer. Analog verlief die Umsetzung mit Propyliden-bis-piperidin. Die Entstehung der N-Chlor-amine deutet darauf hin, daß die Reaktion anfänglich in der erwarteten Richtung abläuft. Von einer Aufklärung der Folgereaktionen wurde Abstand genommen.

Der abschließende Vergleich von N-Cyclopentyliden-piperidinium-hexachloroantimonat mit dem in Anlehnung an ein Verfahren von H.G.Reiber und T.D.Stewart[60] aus 1-Piperidino-1-cyano-cyclopentan und Silbernitrat in Acetonitril dargestellten sehr hygroskopischen N-Cyclopentyliden-piperidinium-nitrat



(21)

ergab, daß die Immoniumfrequenz bei Salzen mit gleichem Kation nicht unbedingt an derselben Stelle des Spektrums zu erscheinen braucht. Während das Komplexsalz bei 1670 cm^{-1} absorbiert, zeigt das Nitrat eine scharfe intensive Immoniumbande bei 1691 cm^{-1}.

6. UV-Spektren der Enamin-Komplexsalze.

Salze einfacher Enamine sind bisher noch nicht UV-spektroskopisch untersucht worden. Da das chromophore System der Enamine durch Säuren je nach Art der Salzbildung in verschiedener Weise verändert wird, war zu hoffen, mit Hilfe von UV-Spektren weiteren Aufschluß über die Konstitution der Enaminsalze zu erhalten.

Wird nämlich das ungebundene Elektronenpaar am Stickstoff durch ein Proton oder einen Alkylrest fixiert, so ist die p,π-Wechselwirkung der Elektronen unterbunden. Man muß fordern, daß eine derartige Ammoniumsalzbildung eine starke hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums zur Folge hat. In der Tat erscheint in diesem Fall lediglich das Äthylensystem. So absorbiert z.B. Neurin-bromid oberhalb von 200 mμ nicht in nennenswertem Maße[15] (Abbildung 3).

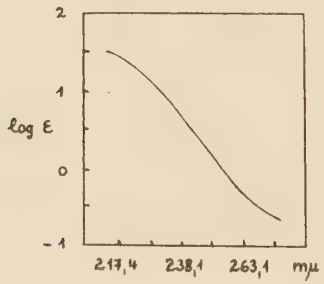
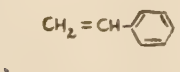
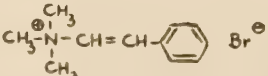


Abbildung 3

Ebenso liegen die Maxima von Styrol und dem N-Methobromid vom ω-Dimethylamino-styrol an gleicher Stelle[70].



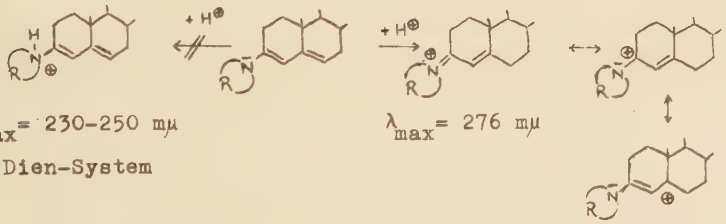
λ_{max} = 287,6 mμ



λ_{max} = 287,6 mμ

Keine oder nur sehr geringfügige Verschiebungen der Absorptionsmaxima haben J.L.Johnson u.a.[38] bei der Salzbildung einiger Dienamine von Δ^4-3-Ketosteroiden beobachtet. Die

freien Basen wie ihre Salze absorbieren bei ungefähr 280 mμ, woraus die Autoren die Immoniumstruktur der Salze ableiten. Bei Ammoniumsalz-Bildung wäre eine Verlagerung der Maxima nach kürzeren Wellen zwischen 230 und 250 mμ (Dien-System) zu erwarten.

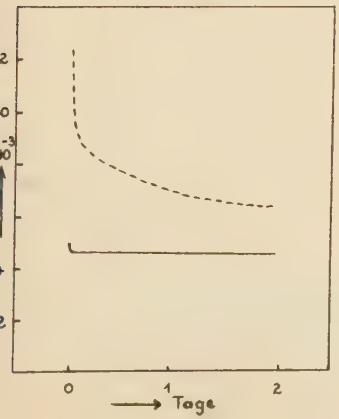


λ_{max} = 230–250 mμ
Dien-System

λ_{max} = 276 mμ

(22)

Die eigenen Messungen – es wurden zehn Enaminsalze in absol. Acetonitril oder absol. Dioxan untersucht – ergaben, daß die Salzbildung auf die Lage der Absorptionsmaxima entweder gar keinen Einfluß hat oder nur zu sehr geringer Verschiebung um höchstens 7 mμ Anlaß gibt. Die zwischen 222 und 232,5 mμ liegenden Maxima der Komplexsalze können jedoch nicht ohne weiteres den Kationen zugeordnet werden, da Hexachlorostannat-Ionen ebenfalls bei 228 mμ absorbieren, wie aus Kontrollmessungen am Piperidinium-hexachlorostannat hervorging. Durch Bestimmung der molaren Extinktion vor und nach Zugabe von Wasser ließ sich zeigen, daß sich der Absorption des Hexachlorostannat-Ions die im allgemeinen schwächere der Kationen überlagert (Abbildung 4).



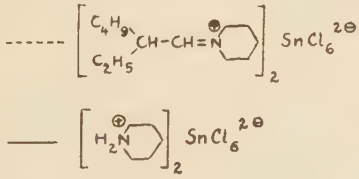


Abbildung 4

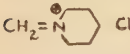
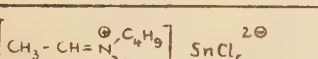
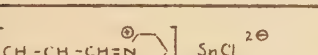
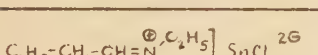
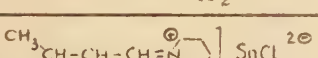
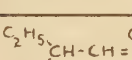
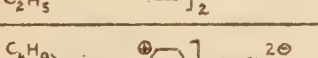
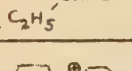
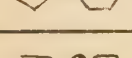
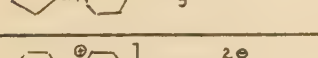
Die Kationen-Absorption wurde gesondert erfaßt, als es gelang, das UV-Spektrum des nicht stabilisierten 1-Piperidino-2-äthyl-n-buten-(1)-hydrochlorids aufzunehmen. Dieses Salz absorbiert bei 222 mμ mit einer molaren Extinktion von 2250. Sehr ähnlich verhält sich das N-Cyclopentyliden-piperidiniumnitrat mit einem Maximum bei 222,5 mμ (ε_{max}=4140; $\varepsilon_{max}NO_3^{\ominus}$ = 2140)+).

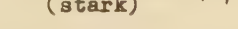
Wie im IR so wurde auch im UV auf die Untersuchung eines authentischen Immoniumsalzes großer Wert gelegt. Als solches bot sich wieder das N-Chlormethyl-piperidin an. Seine in verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommenen UV-Spektren zeigen in guter Übereinstimmung mit dem Spektrum vom 1-Piperidino-2-äthyl-n-buten-(1)-hydrochlorid je nach Lösungsmittel zwischen 219,5 und 225 mμ steile Absorptionsmaxima. Es muß erwähnt werden, daß N-Chlormethyl-piperidin trotz seiner Salznatur in absol. Äther und absol. Hexan in einer für die Messung hinreichenden Konzentration löslich war. Acetonitril, Dimethylformamid, Chloroform und Benzol eigneten sich nicht als Lösungsmittel.

+) Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß N.J.Leonard, K.Conrow und R.R.Sauers[33] beim 2,3-Tetramethylen-2-oxazolinium-perchlorat, 2,3-Tetramethylen-5,6-dihydro-1,3,4-oxazinium-perchlorat und Δ^2-Dehydrochinolizidinium-perchlorat keine Absorption oberhalb 220 mμ festgestellt haben.

Tabelle II

Übersicht über die dargestellten Immoniumsalze

Salz	IR cm^{-1}	IR+) Δcm^{-1}	UV λ_{max} mμ	UV+) Δ mμ
	1666 in Paraffinöl (stark)		219,5 in Hexan oder Äther. 222,5 in Dioxan 225 in Tetrahydrofuran	
	1682 in KBr (stark)	+ 53	228 in Acetonitril (ε_{max}=19800)	-3
	1675 in KBr (stark)	+ 22	232,5 in Acetonitril	+7
	1670 in KBr (stark)	+ 22	228 in Acetonitril (ε_{max}=12560)	-4,5
	1670 in KBr (stark)	+ 19	228 in Acetonitril (ε_{max}=13320)	-1
	konnte nicht erhalten werden	-	222 in Acetonitril (ε_{max}=2250)	-5
	1669 in KBr (stark)	+ 11	227 in Acetonitril (ε_{max}=15900)	±0
	1670 in KBr (stark)	+ 14	224 in Acetonitril (ε_{max}=12460)	-4
	1670 in KBr (stark)	+ 48	223,5 in Dioxan	+1,5
	1691 in KBr (stark)	+ 69	222,5 in Acetonitril (ε_{max}=4140)	±0
	1644 in KBr (stark)	+ 7	222 in Acetonitril (ε_{max}=11040)	-2,5

+) Verschiebung 

7. Umsetzung von Enaminen mit überschüssigem Chlorwasserstoff.

Außer den spektroskopischen Daten der Enaminhydrochloride interessierten die Vorgänge, die sich beim Behandeln der Salze mit überschüssigem Chlorwasserstoff abspielen. Die Umwandlung der Salze zu Ölen hat eine Analogie in der von A.Ehrenberg[24] schon 1887 beobachteten Erscheinung, daß Methylen-bis-piperidin in absolutem Petroläther bei längerem Einleiten von Chlorwasserstoff in ein öliges Produkt übergeht. Wie H.Böhme[10] andererseits 1957 feststellte, reagiert Methylen-bis-piperidin mit zwei Mol HCl unter Spaltung des Moleküls, wobei Piperidinhydrochlorid und N-Chlormethyl-piperidin entstehen.

(23)

Daraus er ab sich die Folgerung, daß für die Ölbildung bei dem Versuch von Ehrenberg[24] wahrscheinlich eine Weiterreaktion des Immoniumsalzes mit HCl verantwortlich war. Die Richtigkeit dieser Annahme wurde experimentell geprüft, indem N-Chlormethylpiperidin in absol. Äther mit trockenem Chlorwasserstoff behandelt wurde. Dabei bildete sich nach einiger Zeit ein schwach gelbliches Öl, das bei Raumtemperatur ebenfalls HCl entwickelte.

Die Feststellung der pro Mol Enamin aufgenommenen Chlorwasserstoff-Menge lieferte je nach Einleitungsdauer und Temperatur ganz unterschiedliche nicht-stöchiometrische Werte. Maximal wurden etwa 4 Mol HCl verbraucht. Demnach war es unwahrscheinlich, daß eine definierte, mit einer grundlegenden Veränderung des Moleküls verbundene Reaktion stattgefunden hatte. Wahrscheinlicher schien die Bildung von Dihydrochloriden, die als Öle weiteren Chlorwasserstoff zu lösen imstande waren. Solche Dihydrochloride haben F.Kaufler und E.Kunz[39] 1909 bei der Umsetzung verschiedener sek. und tert. Amine mit HCl gefunden. Das flüssige Dihydrochlorid des Dimethylanilins vermag z.B. beträchtliche Mengen Chlorwasserstoff aufzunehmen.

Aus neueren IR-spektroskopischen Untersuchungen von T.C. Waddington[72] und D.W.A.Sharp[62] geht hervor, daß es sich bei den Dihydrochloriden um Salze mit dem $HCl_2^{\ominus}$-Anion handelt. Die Tendenz zur Ausbildung dieses Ions scheint besonders bei der Salzbildung schwach basischer Amine, die in große Kationen übergehen können, vorhanden zu sein und muß also auch bei den Enaminen erwartet werden. Im IR-Spektrum des aus 1-Piperidinopropen-(1) und HCl-Überschuß erhaltenen Öles fehlen jedoch die charakteristischen Frequenzen des Hydrogen-dichlorid-Ions bei 1180 und 1565 cm^{-1}. Es gelang nicht, ein definiertes Enamin-dihydrochlorid nachzuweisen, wohl aber, daß die Salze in festem Zustand mehr als ein Molekül HCl enthalten können und die Ölbildung auf reversibler Absorption von Chlorwasserstoff beruht. Ermittelte man das Gewicht des bei der Ölbildung aufgenommenen Chlorwasserstoffes und fügte eine dem Überschuß äquivalente Menge Enamin hinzu, so wurden die Salze regeneriert. Ebenfalls unter Rückbildung von Salzen gaben die Öle im Vakuum nach längerer Zeit den HCl-Überschuß ab. Öle und Salze, die aus den Flüssigkeiten zurückgewonnen wurden, lieferten nach der Hydrolyse mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin identische 2,4-Dinitrophenylhydrazone der den Ausgangs-Enaminen zugrundeliegenden Aldehyde. Im Falle des 1-Diäthylamino-n-butens-(1) konnte die Rückbildung des Immoniumsalzes aus dem Öl auch durch anschließende Umsetzung mit Kaliumcyanid bewiesen werden (vgl. VII,8).

Die Entstehung von Methylchlorid bei der später noch zu besprechenden Reaktion eines gereinigten Immoniumsalzes mit Diazomethan kann nur mit dem Vorhandensein eines HCl-Überschusses auch im festen Zustand des Salzes erklärt werden.

8. Versuche zur α-Aminoalkylierung mit Enaminhydrochloriden.

Die Immoniumstruktur der einfachen Enaminhydrochloride ließ aminoalkylierende Eigenschaften bei Umsetzungen der Salze mit nucleophilen Verbindungen erwarten.

In den Arbeiten von H.Hellmann und G.Opitz[28,29] über den Mechanismus der Mannich-Reaktion, die einen Spezialfall des

allgemeinen Reaktionstyps der α-Aminoalkylierung darstellt, wurde als aminomethylierendes Agens das mesomeriestabilisierte Dialkylaminomethyl-Carbenium-Immonium-Ion erkannt. Auch die transaminomethylierende Wirkung gewisser Mannich-Basen beruht nach H.Hellmann und Mitarbb.[30)31)] auf der intermediären Bildung von Dialkylaminomethyl-Kationen. Die Isolierung dieser Zwischenstoffe in Form ihrer Chloride gelang H.Böhme[8)] 1954 bei der bereits erwähnten Chlorolyse tetraalkylierter Methylen-bis-amine. Treten die Ionen mit nucleophilen Reaktionspartnern zusammen, so reagieren sie mit diesen im Sinne der Carbeniumgrenzstruktur unter Bildung tertiärer Mannich-Basen.

Analog verhalten sich kompliziertere Immoniumverbindungen. So zogen z.B. N.J.Leonard[46)] und B.Witkop[74)] zur Strukturaufklärung von Salzen cyclischer Enamine die Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid bzw. Natriumborhydrid heran. Während Enamine als nucleophile Verbindungen nicht reagieren und tertiäre Ammoniumsalze Wasserstoff liefern, ließen sich die elektrophilen Immoniumsalze glatt zu den gesättigten tertiären Aminen hydrieren.

$$\left[R\text{-}CH=\overset{\oplus}{N}R_2 \longleftrightarrow R\text{-}\overset{\ominus}{C}H\text{-}\bar{N}R_2\right] \xrightarrow{+H^{\ominus}} R\text{-}CH_2\text{-}\bar{N}R_2 \qquad (24)$$

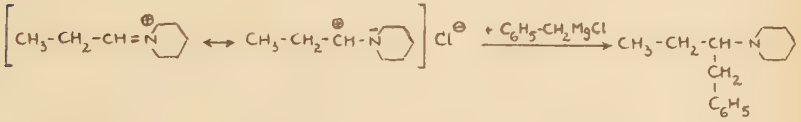
Nach dem gleichen Mechanismus, unter Eintritt von Carbeniationen in die α-Stellung, reagierten Grignardverbindungen. Nur bei sterischer Hinderung trat β-Eliminierung eines Protons ein. Die Umsetzung mit Kaliumcyanid in wäßrigem Medium führte zur Bildung von α-Amino-nitrilen.

In der eigenen Arbeit wurden zunächst die Reaktionen von unstabilisiertem 1-Piperidino-propen-(1)-hydrochlorid als Modellsubstanz eines einfachen Enaminsalzes mit Grignardverbindungen, Phenyllithium, Lithiumaluminiumhydrid und Kaliumcyanid studiert.

1-Piperidino-propen-(1)-hydrochlorid in absolut-ätherischer Suspension reagierte bei -20° mit einer äquivalenten Menge Methylmagnesiumjodid unter lebhafter Methanentwicklung.

Dieses Ergebnis überraschte zunächst. Bei Wiederholungen des Versuchs bei tieferen Temperaturen - sie wurden mit Zerewitinoff-Bestimmungen gekoppelt - beobachtete man die gleichen Erscheinungen. Die Zerewitinoff-Werte ergaben, nicht genau reproduzierbar, ungefähr 70% aktiven Wasserstoff. Als basische Anteile wurden bei der Aufarbeitung der Reaktionsgemische außer Piperidin nur viskose Öle, die sich durch Hochvakuumdestillation nicht in einheitliche Fraktionen zerlegen ließen, isoliert. Mit Benzylmagnesiumchlorid entstand dagegen neben harzigen Produkten in 25-proz. Ausbeute das erwartete 2-Piperidin-1-phenyl-butan, wie durch Synthese des Vergleichspräparates und Mischschmelzpunkt der Methojodide bewiesen wurde.

(25)



Ein ähnliches Verhalten wie gegenüber Methylmagnesiumjodid zeigte das Immoniumsalz bei den Umsetzungen mit Phenyllithium und Lithiumaluminiumhydrid. Obwohl die Versuchsbedingungen variiert wurden, konnten in keinem Falle die gewünschten Reaktionsprodukte isoliert werden. Auffällig war, daß unabhängig vom Reaktionspartner immer neben etwas Piperidin in der Hauptsache zähflüssige Öle von sehr ähnlicher Beschaffenheit, typischem Geruch und ungesättigtem Charakter entstanden.

Zur Deutung dieser Befunde kann man folgendes annehmen: Die Immoniumgruppierung ist nicht nur hinsichtlich ihrer elektrophilen Reaktionsbereitschaft mit der Carbonylgruppe vergleichbar, sondern sie bewirkt auch wie diese eine starke Aktivierung des benachbarten Wasserstoffs. Bei der Reaktion mit starken Basen wie Grignardverbindungen, Phenyllithium und Lithiumaluminiumhydrid muß deshalb mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß die Tendenz zur Ablösung eines Protons vom β-C-Atom größer ist als die zum Eintritt der Anionen in die α-Stellung. Nach obigen Resultaten scheint dies bei den einfachsten Enaminsalzen im Unterschied zu komplizierteren der

Fall zu sein. Wird dem β-Kohlenstoffatom ein Proton entrissen, so bildet sich das Enamin zurück und kondensiert während der Versuchsdauer größtenteils unter Bildung eines Gemisches hochsiedender Produkte; der Rest wird bei der Aufarbeitung hydrolysiert und liefert Piperidin. Ein anderer Grund für das anomale Verhalten des Salzes kann in der Absorption überschüssigen Chlorwasserstoffs, der durch weitgehenden Verbrauch der Organometallverbindungen bzw. von $LiAlH_4$ die eigentliche Reaktion gar nicht stattfinden ließ, bestanden haben (vgl. VII,7). Diese Erklärung verliert jedoch an Wahrscheinlichkeit angesichts eines Versuches, bei dem trotz Anwendung eines großen Überschusses an Lithiumaluminiumhydrid die Bildung des erwarteten gesättigten Amins nicht nachgewiesen werden konnte.

Die Umsetzung von 1-Piperidino-propen-(1)-hydrochlorid mit dem viel schwächer basischen Cyanidion scheiterte aus anderen Gründen. In diesem Fall spielte die Löslichkeit der Partner für das Gelingen der Reaktion eine entscheidende Rolle. Da wegen der Temperaturempfindlichkeit des Immoniumsalzes bei -20° gearbeitet werden mußte, die Komponenten aber bei dieser Temperatur in absol. Acetonitril praktisch unlöslich sind, konnte die Reaktion nur zwischen den festen Phasen, d.h. so gut wie gar nicht ablaufen. Eine anschließende Temperaturerhöhung schuf zwar bessere Voraussetzungen für die Löslichkeit, führte aber zur Zersetzung des Immoniumsalzes.

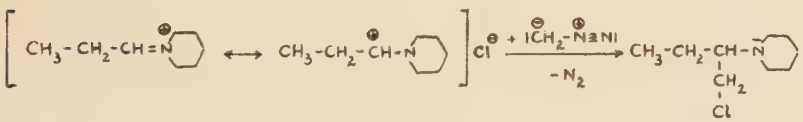
In einem Falle verlief die Umsetzung mit Kaliumcyanid erfolgreich: Versetzte man das aus 1-Diäthylamino-n-buten-(1) mit HCl-Überschuß entstandene Öl mit einer dem überschüssigen Chlorwasserstoff äquivalenten Menge Enamin und behandelte das so zurückgewonnene Salz in absolutem Acetonitril mehrere Stunden bei 0° mit Kaliumcyanid, so entstand, wenn auch nur in geringer Ausbeute, das erwartete α-Diäthylamino-valeronitril.

$$\left[C_3H_7\text{-}CH=\overset{\oplus}{N}(C_2H_5)_2 \longleftrightarrow C_3H_7\text{-}\overset{\ominus}{C}H\text{-}\bar{N}(C_2H_5)_2 \right] \xrightarrow{+CN^{\ominus}} C_3H_7\text{-}\underset{CN}{CH}\text{-}\bar{N}(C_2H_5)_2 \qquad (26)$$

Die bei den Reaktionen mit 1-Piperidino-propen-(1)-hydrochlorid und 1-Diäthylamino-n-buten-(1)-hydrochlorid gewonnenen Erfahrungen ließen den Schluß zu, daß die Befähigung der Enaminsalze zur α-Aminoalkylierung sich ungestört nur dann auswirken kann, wenn die nucleophile Komponente nicht zu stark basisch und bei tiefer Temperatur in absol. Solventien hinreichend löslich ist. Die Suche nach einer diese Voraussetzung erfüllende Verbindung führte zum Diazomethan.

In die tiefgekühlte ätherische Suspension des bei -80° unter Luftabschluß dargestellten und gereinigten Hydrochlorids vom 1-Piperidino-propen-(1) wurde aus einer mit Natrium getrockneten ätherischen Lösung überschüssiges Diazomethan im Stickstoffstrom hineindestilliert. In der Kälte trat offensichtlich noch keine Reaktion ein. Erst nach Entfernung des Methanol-Trockeneis-Bades ging das Salz langsam in Lösung. Gleichzeitig entwickelte sich Stickstoff. Die Aufarbeitung nach 12 Stdn. lieferte in 43-proz. Ausbeute das erwartete 1-Chlor-2-piperidino-butan.

(27)



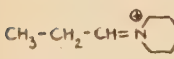
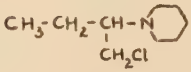
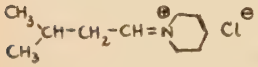
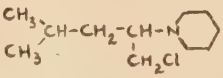
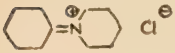
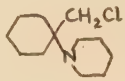
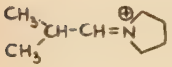
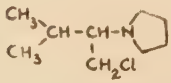
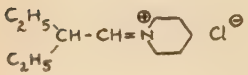
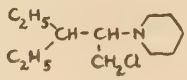
Auf ähnliche Weise wurde Diazomethan mit weiteren vier verschieden verzweigten Enaminsalzen umgesetzt und dadurch

der chemische Beweis geführt, daß die Hydrochloride der einfachen Enamine ausnahmslos Immoniumsalze sind.

Die in Tabelle III zusammengefaßten Ergebnisse zeigen außerdem die Brauchbarkeit der Reaktion zur Synthese verzweigter β-Chloramine.

Tabelle III

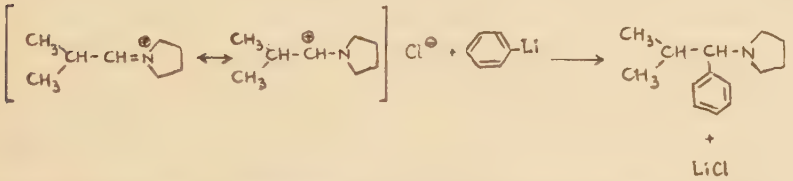
Übersicht über die Umsetzung von Enaminhydrochloriden mit Diazomethan

Enaminhydrochlorid	Reaktionsprodukt	Ausbeute in %
		43
		82
		77
		76
		73

Wie bereits erwähnt nehmen in der Reihe der Salze von Aldehyd-Enaminen die β-verzweigten eine sich in größerer Temperaturstabilität äußernde Sonderstellung ein. Beispielsweise lassen sich 1-Pyrrolidino-isobuten-(1)-hydrochlorid und 1-Piperidino-2-äthyl-n-buten-(1)-hydrochlorid bei Raumtemperatur isolieren, ohne daß sofort Zersetzung eintritt. Überraschenderweise zeigte sich, daß diese Salze auch bei der Umsetzung mit starken Basen α-Aminoalkylierungsprodukte bilden. So entstand aus 1-Pyrrolidino-isobuten-(1)-hydrochlorid und Phenyllithium

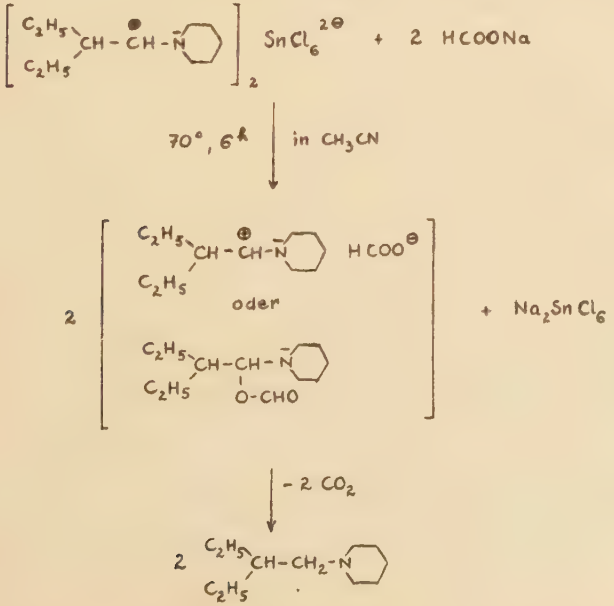
in guter Ausbeute das 1-Pyrrolidino-1-phenyl-isobutan:

(28)



Die theoretische Begründung des im Vergleich zum 1-Piperidino-propen-(1)-hydrochlorid andersartigen Verhaltens bereitet Schwierigkeiten. Zwar kann man den einer Aktivierung des β-Wasserstoffs entgegenwirkenden -F -Effekt z w e i e r Methylgruppen geltend machen, jedoch befriedigt dieses Argument im Hinblick auf den krassen Unterschied nicht.

Die chemische Untersuchung der Enaminsalze wurde abgeschlossen mit der Reduktion des N-(2-Äthyl-butyliden)-piperidinium-hexachlorostannats durch Natriumformiat:



(29)

Auch diese Reaktion - sie entspricht der von P.L.de Benneville und J.H.Macartney[3] entdeckten Reduktion von Enaminen mit Ameisensäure - läßt sich zwanglos nur mit der Formulierung des Enaminsalzes als Carbenium-Immonium-Verbindung deuten, wobei offen bleibt, ob als Zwischenstufe ein Immoniumformiat oder ein Aminoester gebildet wird.

Ähnliche Reduktionen sind 1957 bei den Immoniumchloriden der Δ^2-Pyrroline bekannt geworden: R.Lukeš und V.Dědek[54] ließen ein Gemisch von 98-proz. Ameisensäure und geschmolzenem Kaliumformiat einige Stunden in der Hitze auf die Salze einwirken und erhielten in sehr guten Ausbeuten die gesättigten tert. Amine. Da man annehmen konnte, daß die Reduktion von Immoniumsalzen mit Formiat ganz allgemein Temperaturen erfordert, bei denen die Hydrochloride der einfachen, unverzweigten Vinylamine nicht mehr beständig sind, wurde bei obigem Versuch eines der relativ stabilen β-verzweigten Komplexsalze eingesetzt. Die geringe Ausbeute an N-(2-Äthyl-butyl)-piperidin in Verbindung mit der Isolierung eines hochsiedenden Öles zeigt aber, daß auch hier teilweise Zersetzung stattgefunden hatte.

VIII. Zusammenfassung

Die Ergebnisse der eigenen experimentellen Arbeit können wie folgt zusammengefaßt werden:

1. Einfache Enamine lassen sich nach bekannten Methoden unter geeigneten Bedingungen in mäßigen bis guten Ausbeuten darstellen.

2. Bildungstendenz und Stabilität der Enamine werden im wesentlichen durch sterische Faktoren bestimmt.

3. Im IR-Spektrum zeigen einfache Enamine die charakteristische Bande der $\rangle C{=}C\langle$-Valenzschwingung bei 6 μ.

4. Die Maxima der UV-Absorptionskurven liegen in Übereinstimmung mit bekannten Werten zwischen 220 und 235 mμ.

5. Mit einem Äquivalent Chlorwasserstoff liefern einfache Enamine instabile Immoniumsalze. Die Bildung von α,β-ungesättigten Ammoniumsalzen konnte weder mit spektroskopischen noch mit chemischen Methoden nachgewiesen werden.

6. Die Stabilität der Salze kann durch Komplexbildung beträchtlich erhöht werden. Sie nimmt außerdem mit der Verzweigung des Alkylidenrestes zu.

7. Die Infrarotspektren der Salze enthalten bei 6 μ die scharfe und intensive Bande der $\rangle C{=}\overset{\oplus}{N}\langle$-Schwingung, die gegenüber der $\rangle C{=}C\langle$-Bande der zugehörigen Enamine etwas hypsochrom verschoben ist.

8. Der Absorptionsbereich der Immoniumsalze im UV deckt sich im wesentlichen mit dem der freien Basen.

9. Die Immoniumstruktur der einfachen Enaminhydrochloride läßt sich chemisch durch die zu α-Aminoalkylierungsprodukten führende Umsetzung mit geeigneten nucleophilen Verbindungen (Diazomethan, Metallorganyle, Kaliumcyanid, Natriumformiat) beweisen.

10. Unter wasserfreien Bedingungen absorbieren Enaminhydrochloride überschüssigen Chlorwasserstoff, wobei sie sich reversibel in ölige Produkte umwandeln.

B E S C H R E I B U N G D E R V E R S U C H E

Alle Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.

1. Darstellung, IR- und UV-Spektren von Enaminen.

Die zur Darstellung der Enamine verwendeten Carbonylverbindungen wurden mit Natriumsulfat entwässert und durch fraktionierte Destillation unter Stickstoff gereinigt, die sek. Amine mit Kaliumhydroxyd getrocknet und über eine Kolonne destilliert.

Die Aufnahme der Spektren erfolgte sofort nach zweimaliger Destillation der Enamine. Zur Analyse wurden die in 50-proz. wäßr. Methanol gelösten Basen mit 0,1n-HCl gegen Bromphenolblau titriert und anschließend die hydrolytisch freigesetzten Carbonylverbindungen nach H.Schultes[61] bestimmt.

(1) Darstellung von Vinyl-äthyl-butyl-amin.

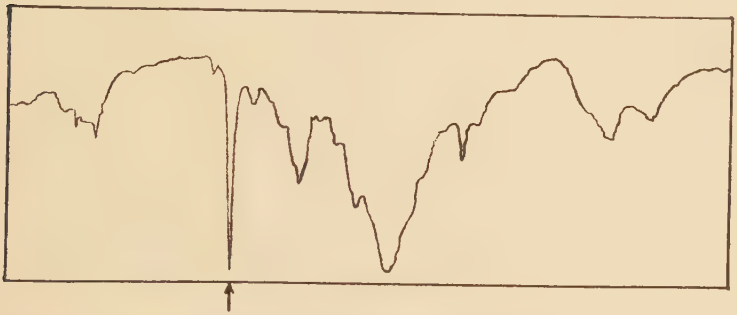
Dem Gemisch aus 101 g (1 Mol) Äthyl-butyl-amin und 70 g wasserfreier Pottasche wurden unter Luftabschluß und Eiskühlung 22 g (0,5 Mol) frisch destillierter Acetaldehyd innerhalb von 20 Min. zugetropft. Nach mehrstdg. Rühren bei Raumtemperatur wurde das Kondensationsmittel durch Zentrifugieren und unumgesetztes Ausgangsmaterial durch Evakuieren bei 20° entfernt.

23,6g(0,104 Mol) des erhaltenen Äthyliden-bis-äthyl-butylamins wurden in einer Destillationsapparatur mit Vigreux-Aufsatz unter Stickstoff bei 70 Torr (Manostat) thermisch zersetzt. Die Abspaltung von sek. Amin begann bei einer Badtemperatur von 110°. Nach Abtrennung der bis 71° übergehenden Anteile wurde das bei 71° siedende Enamin in einer auf -80° gekühlten Vorlage aufgefangen. Im Kolben hinterblieben in beträchtlicher Menge schwarze harzige Rückstände. Auch bei der zweiten Destillation an der Wasserstrahlpumpe ($Sdp._{12}$ 41°) ließen sich Verluste nicht vermeiden. Ausb. 2,4 g (18% d.Th.).

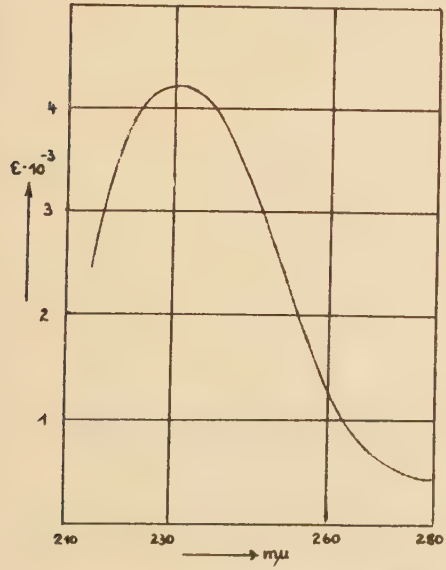
Das farblose Enamin ist bei Raumtemperatur nicht haltbar, wie der rasche Anstieg des Brechungsindex (sofort nach der Darstellung n_D^{20} 1,4451) und die Braunfärbung auch unter Luftab-

schluß zeigt. Zersetzungsdestillationen bei anderen Drucken führten nicht zu dem gewünschten Produkt.

$C_8H_{17}N$ (127,2) Einwaage: 0,2142 g
Verbr. 0,1n-HCl : 16,76 ccm Äquiv.-Gew. Ber. 127,2 Gef. 127,8
" 0,1n-NaOH: 12,24 ccm " " 127,2 " 175,0



IR-Spektrum: Vinyl-äthyl-butyl-amin in Hexan
Lage der >C=C<-Bande: 1628 cm^{-1}



c = $2{,}35 \cdot 10^{-4}$ Mol/l
λ_{max} = 231 mμ
ε_{max} = 4200

UV-Spektrum: Vinyl-äthyl-butyl-amin in Hexan

(2) Darstellung von 1-Pyrrolidino-propen-(1).

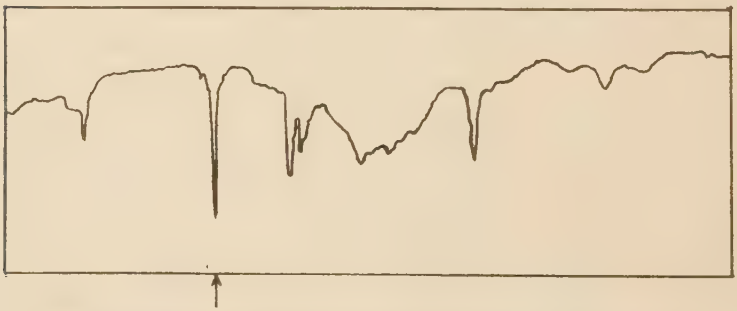
In der unter (1) beschriebenen Weise wurden 71 g (1 Mol) Pyrrolidin und 29 g (0,5 Mol) Propionaldehyd in Gegenwart von 35 g Kaliumcarbonat kondensiert.

Beim Erhitzen des Reaktionsproduktes in einer Stickstoffatmosphäre auf 150° unter Normaldruck trat noch keine Amin-Eliminierung ein. Erst im schwachen Vakuum (75 Torr) begann bei 115° Badtemperatur die Abspaltung von Pyrrolidin. Nach einem bis zu 77° übergehenden Vorlauf siedete die Hauptfraktion zwischen 77 und 81°. Der große gelbbraune Destillationsrückstand wurde verworfen. Die Rektifizierung der Hauptfraktion bei 12 Torr lieferte eine farblose Flüssigkeit vom $Sdp._{12}$ 38°. Ausb. 37,6% d.Th. (bei rascher Zersetzungs- und Feindestillation). n_D^{20} 1,4822 (unmittelbar nach der Darstellung). Die Substanz ist bei Raumtemperatur sehr unbeständig. An der Luft tritt sofort Gelbfärbung ein.

$C_7H_{13}N$ (111,2) Einwaage: 0,1389 g

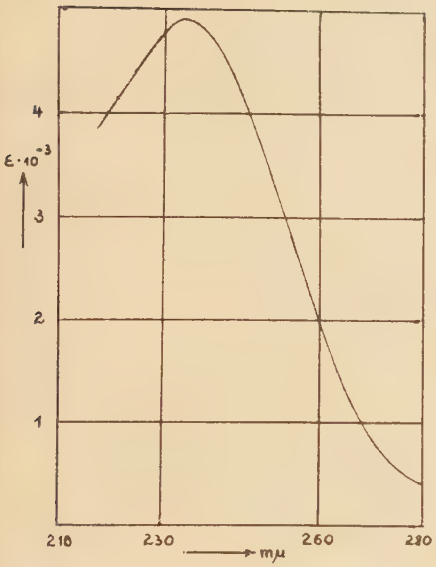
Verbr. 0,1n-HCl : 12,50 ccm Äquiv.-Gew. Ber. 111,2 Gef. 111,2

" 0,1n-NaOH: 9,32 ccm " " 111,2 " 149,0



IR-Spektrum: 1-Pyrrolidino-propen-(1) in Hexan

Lage der >C=C<-Bande: 1647 cm^{-1}



$c = 1{,}85 \cdot 10^{-4}$ Mol/l
$\lambda_{max} = 234$ mμ
$\varepsilon_{max} = 4890$

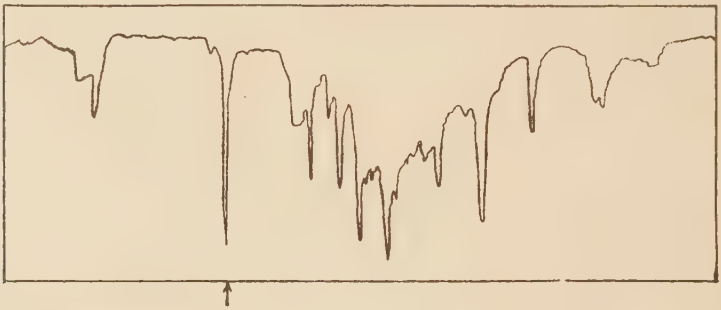
UV-Spektrum: 1-Pyrrolidino-propen-(1) in Hexan

3) Darstellung von 1-Piperidino-propen-(1).

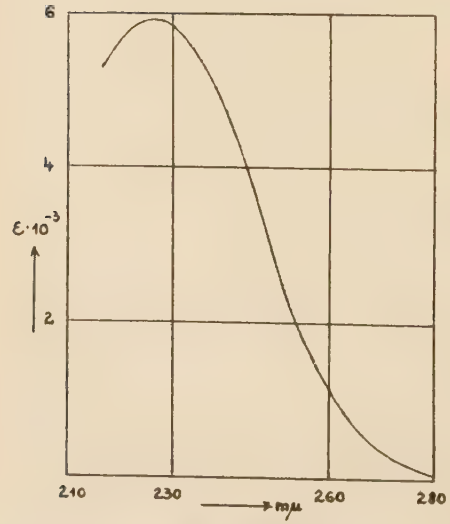
85 g (1 Mol) Piperidin und 29 g (0,5 Mol) Propionaldehyd wurden, wie in Versuch (2) beschrieben, zu 1,1-Bis-piperidino-propan kondensiert. Dann wurden 30,0 g (0,14 Mol) Bisamin unter Stickstoff thermisch zersetzt. Hierbei erwies sich die Einhaltung eines Druckes von 70 Torr und eine Badtemperatur von 140° als vorteilhaft. Nach einem Vorlauf von Piperidin destillierte das Hauptprodukt von 92 bis 96° über. Die Redestillation wurde bei 12 Torr und einer Badtemperatur von 100° durchgeführt. In Abweichung von dem von Mannich und Davidsen[55] angegebenen Wert (61 - 63°/10 Torr) siedete das Enamin zwischen 53 und 55°. Farblose Flüssigkeit, die sich unter Stickstoff im Kühlschrank erst nach längerer Zeit

gelb färbt. Ausb. 12,5 g (70% d.Th.). n_D^{20} 1,4688.

$C_8H_{15}N$ (125,2) Einwaage: 0,1478 g
Verbr. 0,1n-HCl : 11,70 ccm Äquiv.-Gew. Ber. 125,2 Gef. 126,3
" 0,1n-NaOH: 11,62 ccm " " 125,2 " 127,2



IR-Spektrum: 1-Piperidino-propen-(1) in Hexan
Lage der >C=C<-Bande: 1653 cm^{-1}



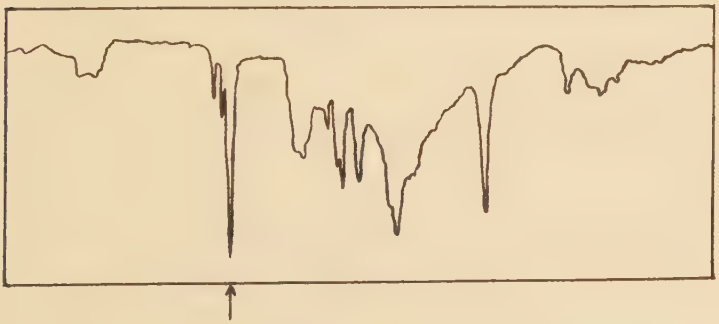
c = $1{,}37 \cdot 10^{-4}$ Mol/l
λ_{max} = 226,5 mμ
ε_{max} = 5930

UV-Spektrum: 1-Piperidino-propen-(1) in Hexan

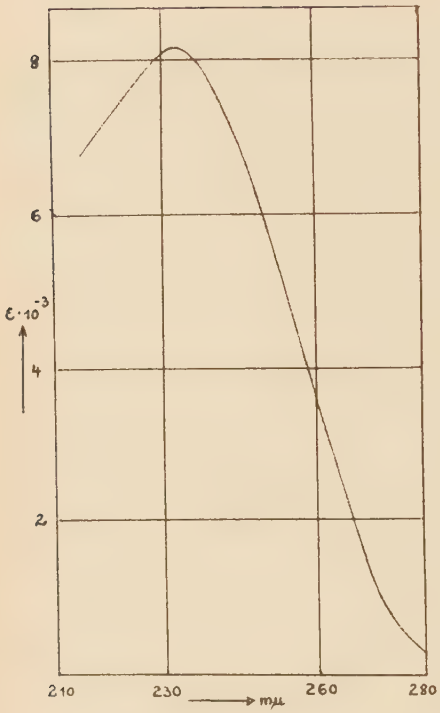
(4) Darstellung von 1-Diäthylamino-n-buten-(1).

Aus 13,2 g (0,18 Mol) Diäthylamin und 6,5 g (0,09 Mol) n-Butyraldehyd wurden 18,0 g (0,09 Mol) 1,1-Bis-diäthylamino-n-butan hergestellt und in einer Stickstoffatmosphäre unter Normaldruck erhitzt. Bei einer Badtemperatur von 120 bis 150° spaltete sich Diäthylamin ab. Der gelbe Rückstand wurde bei 12 Torr destilliert. $Sdp._{12}$ des Rohproduktes: 37 - 40°. Die Redestillation lieferte eine farblose Flüssigkeit vom $Sdp._{12}$ 37 - 38°. Ausb. 4,6 g (40% d.Th.). n_D^{20} 1,4471. Die Substanz blieb unter Stickstoff im Kühlschrank längere Zeit farblos. An der Luft sofortige Gelbfärbung. Positive Reaktion mit Kaliumpermanganat und Brom.

$C_8H_{17}N$ (127,2) Einwaage: 0,1708 g
Verbr. 0,1n-HCl : 13,30 ccm Äquiv.-Gew. Ber. 127,2 Gef. 128,4
" 0,1n-NaOH: 13,36 ccm " " 127,2 " 127,8



IR-Spektrum: 1-Diäthylamino-n-buten-(1) in Hexan
Lage der >C=C<-Bande: 1648 cm^{-1}



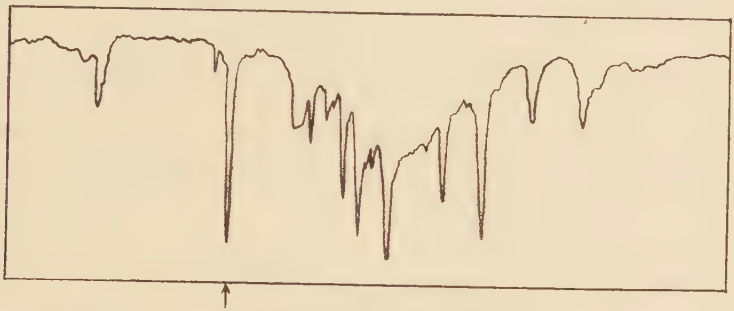
$c = 1{,}6 \cdot 10^{-4}$ Mol/l
$\lambda_{max} = 232{,}5$ mμ
$\varepsilon_{max} = 8110$

UV-Spektrum: 1-Diäthylamino-n-buten-(1) in Hexan

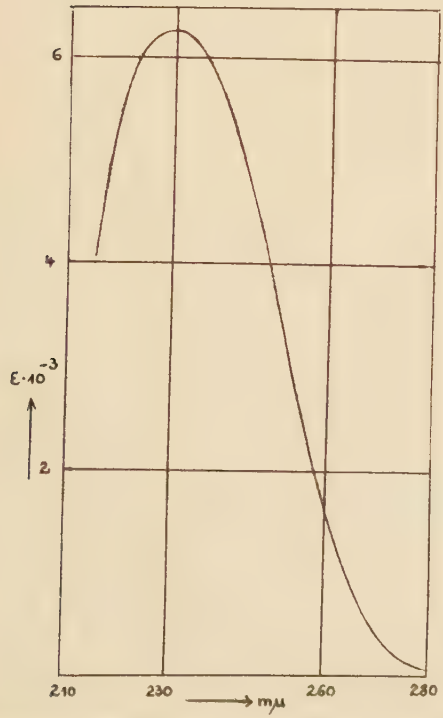
(5) Darstellung von 1-Piperidino-isopenten-(1).

Die Kondensation von 85 g (1 Mol) Piperidin und 43 g (0,5 Mol) Isovaleraldehyd in Gegenwart von 35 g Pottasche wurde in der üblichen Weise durchgeführt. Bei der thermischen Zersetzung von 25,4 g (0,12 Mol) Bis-amin unter einem Druck von 55 Torr erhielt man nach einem Vorlauf von Piperidin die Hauptfraktion als farblose Flüssigkeit vom $Sdp._{55}$ 114,5 - 115,5° (Badtemperatur 150°). $Sdp._{12}$ 74 - 75°; Ausb. 13,7 g (84% d.Th.). n_D^{20} 1,4762. Das Enamin ließ sich im Kühlschrank unter Stickstoff mehrere Monate unzersetzt aufbewahren.

$C_{10}H_{19}N$ (153,3) Einwaage: 0,2335 g
Verbr. 0,1n-HCl : 15,10 ccm Äquiv.-Gew. Ber. 153,3 Gef. 154,6
" 0,1n-NaOH: 15,02 ccm " " 153,3 " 155,3



IR-Spektrum: 1-Piperidino-isopenten-(1) in Hexan
Lage der >C=C<-Bande: 1651 cm^{-1}



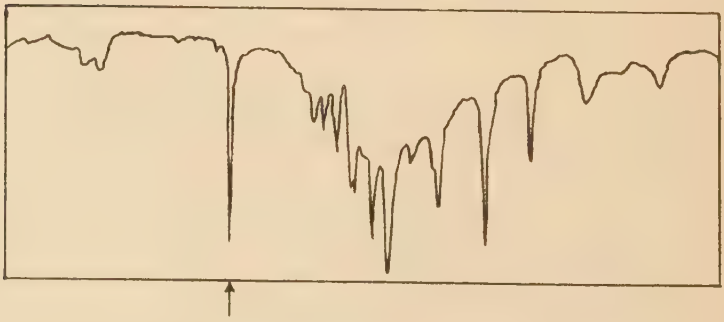
c = $4{,}79 \cdot 10^{-4}$ Mol/l
λ_{max} = 229 mμ
ε_{max} = 6240

UV-Spektrum: 1-Piperidino-isopenten-(1) in Hexan

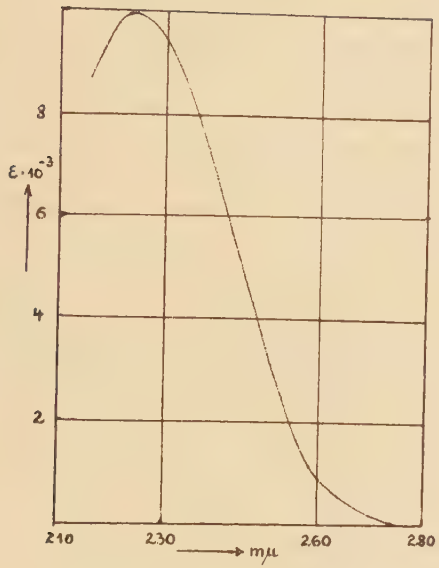
6) Darstellung von 1-Morpholino-n-hepten-(1).

87 g (1 Mol) Morpholin und 57 g (0,5 Mol) n-Heptanal wurden zu 1,1-Bis-morpholino-n-heptan umgesetzt. Die Zersetzung von 26,5 g (0,10 Mol) Bis-amin bei 12 Torr und einer Badtemperatur von 160° führte zu dem schon von P.L.de Benneville[3] in 76-proz. Ausbeute dargestellten 1-Morpholino-n-hepten-(1). $Sdp._{12}$ 118°. Bei erneuter Destillation änderte sich der Siedepunkt nicht. Ausb. 15,3 g (85% d.Th.). n_D^{20} 1,4768. Farblose Flüssigkeit, die bei tiefer Temperatur und Luftabschluß längere Zeit haltbar ist.

$C_{11}H_{21}NO$ (183,3) Einwaage: 0,1840 g
Verbr. 0,1n-HCl : 10,11 ccm Äquiv.-Gew. Ber. 183,3 Gef. 182,0
" 0,1n-NaOH: 10,00 ccm " " 183,3 " 184,0



IR-Spektrum: 1-Morpholino-n-hepten-(1) in Hexan
Lage der >C=C<-Bande: 1651 cm^{-1}



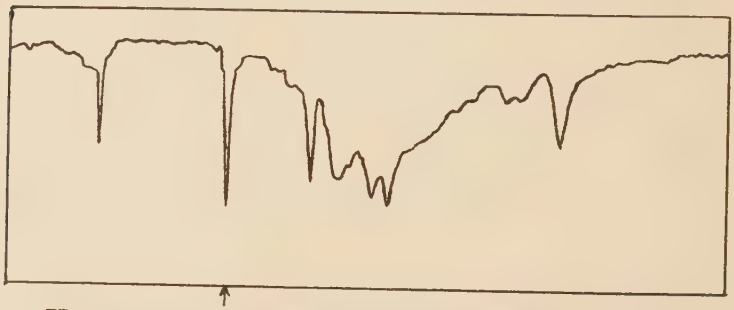
$c = 1{,}13 \cdot 10^{-4}$ Mol/l
$\lambda_{max} = 225$ mμ
$\varepsilon_{max} = 9960$

UV-Spektrum: 1-Morpholino-n-hepten-(1) in Hexan

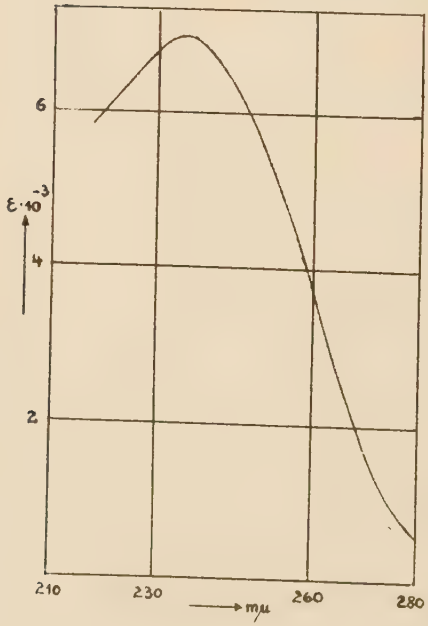
(7) Darstellung von 1-Pyrrolidino-isobuten-(1).

27,2 g (0,14 Mol) 1,1-Bis-pyrrolidino-isobutan (hergestellt in der unter Versuch (2) beschriebenen Weise) wurden unter Stickstoff bei Atmosphärendruck erhitzt. Die Eliminierung von Pyrrolidin begann bei einer Badtemperatur von 150° und war bei 160° beendet. Der intensiv gelb gefärbte Rückstand wurde bei 12 Torr destilliert. Nach einem geringen Vorlauf ging die Hauptfraktion zwischen 41 und 43° über (Badtemperatur 70°). Bei der Redestillation wurde das Enamin als farblose Flüssigkeit vom Sdp.$_{12}$ 43° erhalten. Ausb.12,7g (73% d.Th.). n_D^{20} 1,4741. Die Substanz wurde rasch gelb, zersetzte sich aber im Kühlschrank unter Stickstoff nur langsam.

$C_8H_{15}N$ (125,2) Einwaage: 0,1567 g
Verbr. 0,1n-HCl : 12,48 ccm Äquiv.-Gew. Ber. 125,2 Gef. 125,6
" 0,1n-NaOH: 12,39 ccm " " 125,2 " 126,4



IR-Spektrum: 1-Pyrrolidino-isobuten-(1) in Hexan
Lage der >C=C<-Bande: 1672 cm^{-1}



$c = 7{,}35 \cdot 10^{-5}$ Mol/l
λ_{max} = 235 mμ
ε_{max} = 6990

UV-Spektrum: 1-Pyrrolidino-isobuten-(1) in Hexan

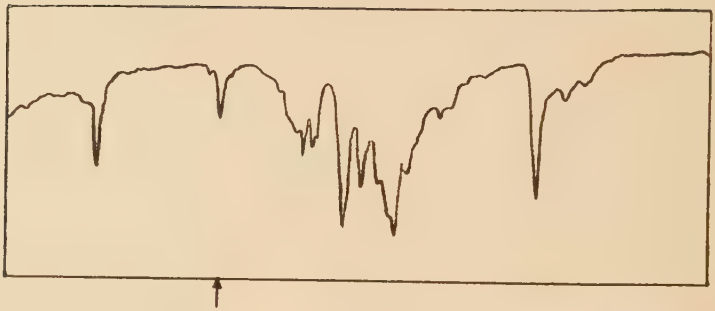
3) Darstellung von 1-Diäthylamino-isobuten-(1).

a) Beim Zusammengeben von 73 g (1 Mol) Diäthylamin und 36 g (0,5 Mol) Isobutyraldehyd in Gegenwart von 35 g freiverriebener Pottasche wurde keine Erwärmung des Reaktionsgemisches beobachtet. Nach 12-stdg. Rühren bei Raumtemperatur und Abtrennung des Kondensationsmittels erhielt man bei der Destillation der Flüssigkeit unter Atmosphärendruck die unveränderten Ausgangssubstanzen zurück.

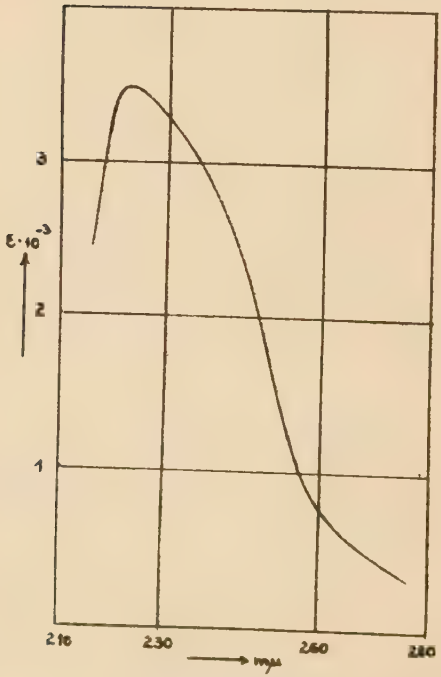
b) 36,5 g (0,5 Mol) Diäthylamin wurden mit 20 g feinpulverisiertem Calciumoxyd versetzt. Dann wurden unter Rühren und Erwärmen auf 50° 18,0 g (0,25 Mol) Isobutyraldehyd zugegeben. Nach 12 Stdn. filtrierte man vom Calciumoxyd ab und erhitzte 13,5 g Flüssigkeit bei Atmosphärendruck. Dabei destillierten bis zu einer Badtemperatur von 110° Diäthylamin und Isobutyraldehyd über. Aus dem geringen, gelb gefärbten Rückstand ließen sich nur einige Tropfen einer farblosen Flüssigkeit vom $Sdp._{70}$ 57° isolieren.

c) Das Gemisch von 36,5 g (0,5 Mol) Diäthylamin, 18,0 g (0,25 Mol) Isobutyraldehyd und 35 g Kaliumcarbonat wurde unter Rühren 12 Stdn. kräftig rückfließend erhitzt. 38,0 g (0,19 Mol) des erhaltenen Reaktionsproduktes wurden dann zunächst unter Atmosphärendruck bei einer Badtemperatur von 110° destilliert. Der Rückstand enthielt hauptsächlich eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 54 - 57°, die bei der Redestillation unter 68 Torr zwischen 56,5 und 57,5° überging. Ausb. 4,1 g (17% d.Th.). n_D^{20} 1,4268. Bleibt im Kühlschrank längere Zeit farblos.

$C_8H_{17}N$ (127,2) Einwaage: 0,2015 g
Verbr. 0,1n-HCl : 15,51 ccm Aquiv.-Gew. Ber. 127,2 Gef. 129,8
" 0,1n-NaOH: 15,24 ccm " " 127,2 " 132,2



IR-Spektrum: 1-Diäthylamino-isobuten-(1) in Hexan
Lage der >C=C<-Bande: 1662 cm^{-1}



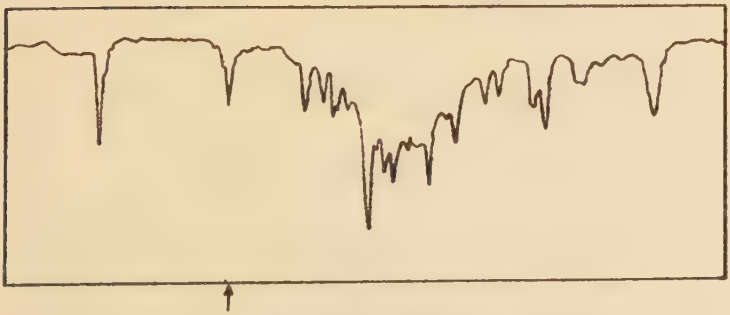
c = $2{,}96 \cdot 10^{-4}$ Mol/l
λ_{max} = 222 mμ
ε_{max} = 3500

UV-Spektrum: 1-Diäthylamino-isobuten-(1) in Hexan

(9) Darstellung von 1-Piperidino-2-äthyl-n-buten-(1).

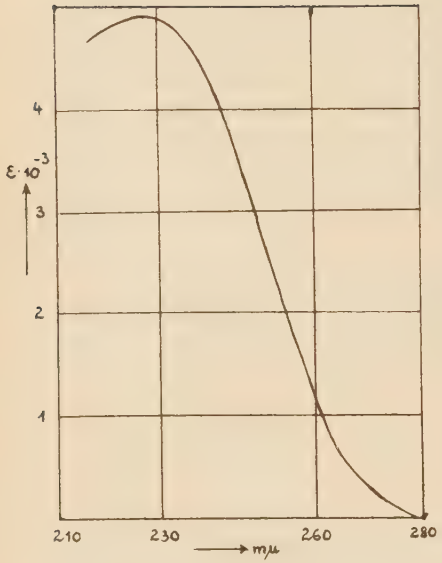
85 g (1 Mol) Piperidin wurden mit 50 g (0,5 Mol) Diäthylacetaldehyd zu 1,1-Bis-piperidino-2-äthyl-n-butan kondensiert. Bei der vorteilhaft unter 60 Torr vorgenommenen Zersetzung von 28,8 g (0,11 Mol) Bis-amin destillierten nach einem Vorlauf von Piperidin zwischen 119 und 120° 14,4 g (76% d.Th.) Enamin über. Farblose Flüssigkeit; $Sdp._{12}$ 80,5°. n_D^{20} 1,4693. Die Verbindung zeichnet sich durch gute Haltbarkeit aus.

$C_{11}H_{21}N$ (167,3) Einwaage: 0,2006 g
Verbr. 0,1n-HCl : 12,03 ccm Aquiv.-Gew. Ber. 167,3 Gef. 166,7
" 0,1n-NaOH: 11,86 ccm " " 167,3 " 169,2



IR-Spektrum: 1-Piperidino-2-äthyl-n-buten-(1) in Hexan

Lage der C=C-Bande: 1658 cm^{-1}



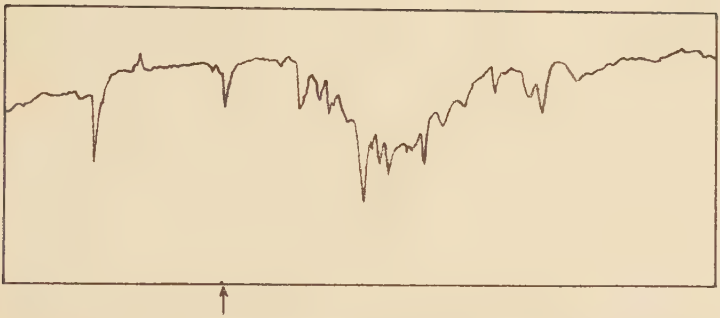
$c = 1{,}26 \cdot 10^{-4}$ Mol/l
$\lambda_{max} = 227$ mμ
$\varepsilon_{max} = 4890$

UV-Spektrum: 1-Piperidino-2-äthyl-n-buten-(1) in Hexan

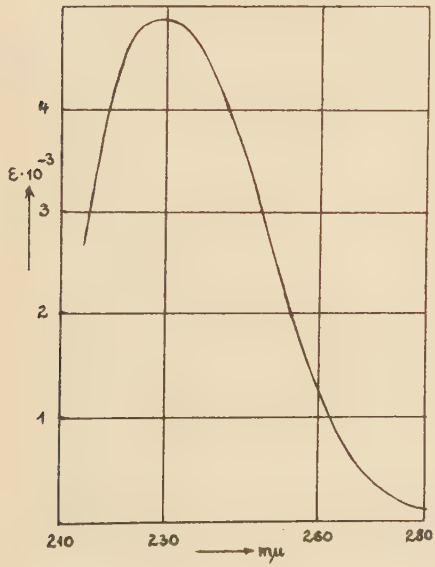
(10) Darstellung von 1-Piperidino-2-äthyl-n-hexen-(1).

30,0 g (0,11 Mol) 1,1-Bis-piperidino-2-äthyl-n-hexan wurden im Wasserstrahlvakuum erhitzt. Die bis zu einer Badtemperatur von 150° übergehenden Anteile trennte man als Vorlauf ab. Die Hauptfraktion siedete bei 12 Torr zwischen 104 und 105° (keine Veränderung des Siedepunktes bei erneuter Destillation). Ausb. 18,4 g (88% d.Th.). n_D^{20} 1,4682. Die Substanz konnte im Kühlschrank mehrere Monate unzersetzt aufbewahrt werden.

$C_{13}H_{25}N$ (195,3) Einwaage: 0,1980 g
Verbr. 0,1n-HCl : 10,19 ccm Äquiv.-Gew. Ber.195,3 Gef.194,3
" 0,1n-NaOH: 10,08 ccm " " 195,3 " 196,2



IR-Spektrum: 1-Piperidino-2-äthyl-n-hexen-(1) in Hexan
Lage der >C=C<-Bande: 1656 cm^{-1}



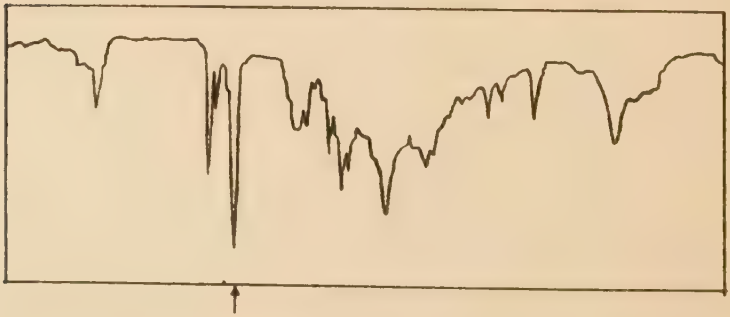
$c = 3{,}89 \cdot 10^{-4}$ Mol/l
λ_{max} = 228 mμ
ε_{max} = 4850

UV-Spektrum: 1-Piperidino-2-äthyl-n-hexen-(1) in Hexan

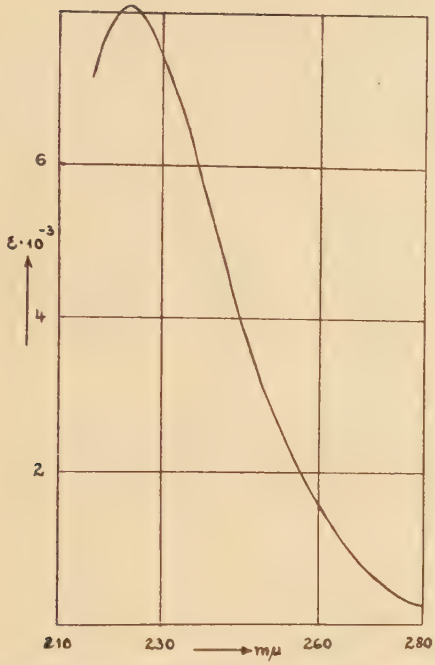
(11) Darstellung von 1-Piperidino-cyclopenten-(1).

In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter, Gaseinleitungsrohr und graduiertem Wasserabscheider wurde die siedende Lösung von 21,0 g (0,25 Mol) Piperidin in 100 ccm absol. Benzol unter Stickstoff im Laufe einer Stde. tropfenweise mit 21,0 g (0,25 Mol) Cyclopentanon versetzt. Nach 2,5 Stdn. hatten sich 3,2 ccm, nach 4 Stdn. 3,7 ccm Wasser abgeschieden. Danach erfolgte keine nennenswerte Wasserbildung mehr. Der Wasserabscheider wurde durch einen Destillieraufsatz ersetzt, das Benzol i.Vak. abgezogen und der gelbe Rückstand destilliert. Als Hauptfraktion fiel bei 140° Badtemperatur und 12 Torr eine zwischen 90 und 93° siedende farblose Flüssigkeit von nur schwachem Geruch an. Ausb. 25,7 g (68% d.Th.). n_D^{20} 1,5117. Das Enamin läßt sich bei tiefer Temperatur längere Zeit unzersetzt aufbewahren.

$C_{10}H_{17}N$ (151,2) Einwaage: 0,2647 g
Verbr. 0,1n-HCl : 17,40 ccm Äquiv.-Gew. Ber. 151,2 Gef. 152,3
" 0,1n-NaOH: 17,42 ccm " " 151,2 " 152,0



IR-Spektrum: 1-Piperidino-cyclopenten-(1) in Hexan
Lage der >C=C<-Bande: 1622 cm^{-1}



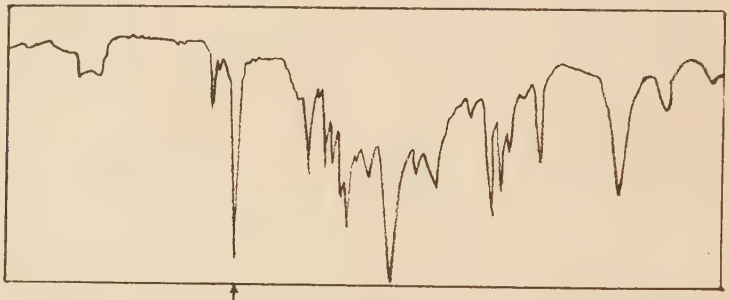
$c = 2{,}12 \cdot 10^{-4}$ Mol/l
$\lambda_{max} = 222{,}5$ mμ
$\varepsilon_{max} = 8020$

UV-Spektrum: 1-Piperidino-cyclopenten-(1) in Hexan

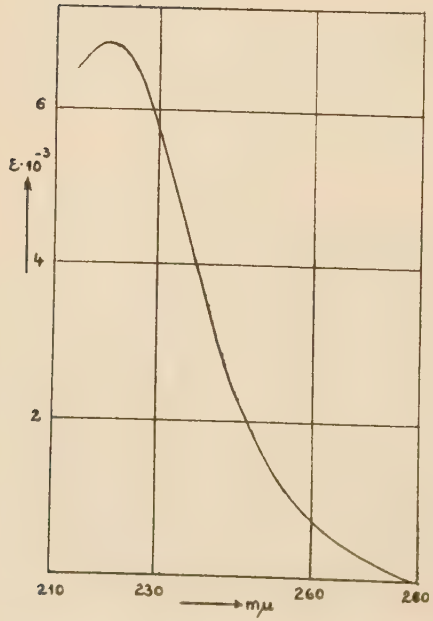
(12) Darstellung von 1-Morpholino-cyclopenten-(1).

In einer Apparatur, wie sie im Versuch (11) beschrieben ist, wurden 22,0 g (0,25 Mol) Morpholin mit 21,0 g (0,25 Mol) Cyclopentanon in 70 ccm absol. Benzol umgesetzt. Die Badtemperatur wurde bei 125° gehalten. Nach 4 Stdn. hatten sich 4,5 ccm Wasser abgeschieden. Das Benzol wurde abgezogen und der Rückstand bei 12 Torr fraktioniert. Als Hauptfraktion wurden die von 103 bis 105° siedenden Anteile aufgefangen. Bei der Redestillation unter 12 Torr wurde ein Siedepunkt von 103,5 - 104,5° beobachtet. Farblose Flüssigkeit, die auch unter Stickstoff rasch gelb wird. Ausb. 27,6 g (72% d.Th.). n_D^{20} 1,5121.

$C_9H_{15}NO$ (153,2) Einwaage: 0,1953 g
Verbr. 0,1n-HCl : 12,54 ccm Äquiv.-Gew. Ber. 153,2 Gef. 155,6
" 0,1n-NaOH: 12,52 ccm " " 153,2 " 156,0



IR-Spektrum: 1-Morpholino-cyclopenten-(1) in Hexan
Lage der >C=C<-Bande: 1630 cm^{-1}



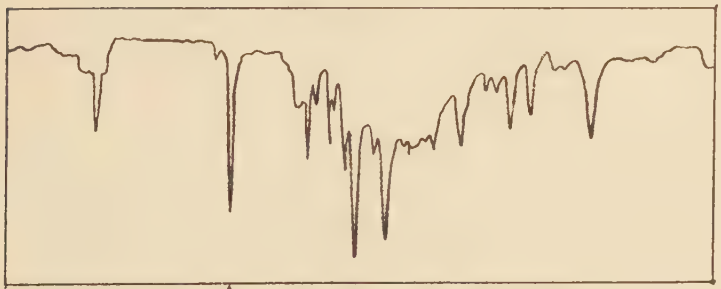
$c = 8{,}1 \cdot 10^{-5}$ Mol/l
$\lambda_{max} = 220$ mμ
$\varepsilon_{max} = 6870$

UV-Spektrum: 1-Morpholino-cyclopenten-(1) in Hexan

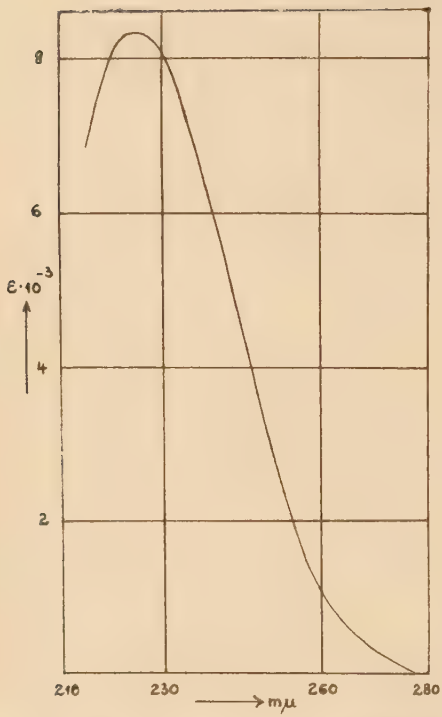
13) Darstellung von 1-Piperidino-cyclohexen-(1).

Die Kondensation von 21,0 g (0,25 Mol) Piperidin und 25,0 g (0,25 Mol) Cyclohexanon unter den gleichen Bedingungen wie in Versuch (11) führte in 70-proz. Ausbeute zu dem von R.C.Terrell[69] beschriebenen Enamin. Reaktionsdauer: 8 Stdn. Sdp.$_{12}$ 108,5°. n_D^{20} 1,5144. Farblose, in der Kälte und unter Stickstoff beständige Flüssigkeit.

$C_{11}H_{19}N$ (165,3) Einwaage: 0,2134 g
Verbr. 0,1n-HCl : 12,63 ccm Äquiv.-Gew. Ber. 165,3 Gef. 169,0
" 0,1n-NaOH: 12,77 ccm " " 165,3 " 167,3



IR-Spektrum: 1-Piperidino-cyclohexen-(1) in Hexan
Lage der >C=C<-Bande: 1637 cm^{-1}



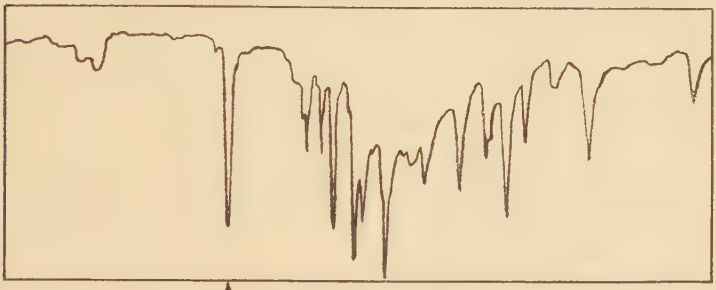
$c = 2{,}18 \cdot 10^{-4}$ Mol/l
$\lambda_{max} = 224{,}5$ mμ
$\varepsilon_{max} = 8300$

UV-Spektrum: 1-Piperidino-cyclohexen-(1) in Hexan

(14) Darstellung von 1-Morpholino-cyclohexen-(1).

22,0 g (0,25 Mol) Morpholin und 25,0 g (0,25 Mol) Cyclohexanon in 70 ccm absol. Benzol wurden in der unter Versuch (11) beschriebenen Weise kondensiert. Nach 11 Stdn. hatten sich 4,5 ccm Wasser abgeschieden. Durch fraktionierte Destillation des Reaktionsgemisches erhielt man 28,8 g Enamin (69% d.Th.) vom Sdp.$_{12}$ 113 - 114°. Bei der Redestillation der Substanz wurde dieselbe Siedetemperatur beobachtet. n_D^{20} 1,5132. Die Verbindung läßt sich in der Kälte mehrere Monate unzersetzt aufbewahren.

$C_{10}H_{17}NO$ (167,2) Einwaage: 0,1471 g
Verbr. 0,1n-HCl : 8,71 ccm Äquiv.-Gew. Ber. 167,2 Gef. 169,0
" 0,1n-NaOH: 8,63 ccm " " 167,2 " 170,6



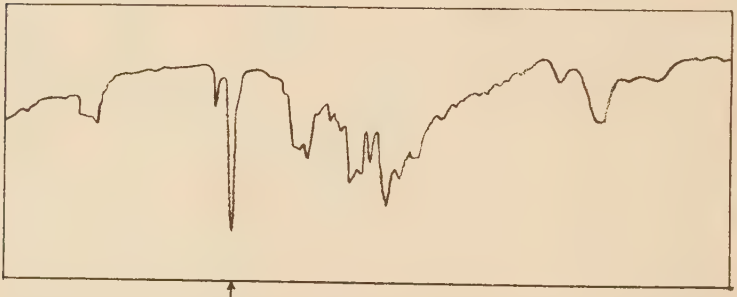
IR-Spektrum: 1-Morpholino-cyclohexen-(1) in Hexan
Lage der >C=C<-Bande: 1641 cm^{-1}

Absorptionsmaximum und molare Extinktion im UV wurden der Literatur entnommen[4]: λ_{max} = 222 mμ, ε_{max} = 7900.

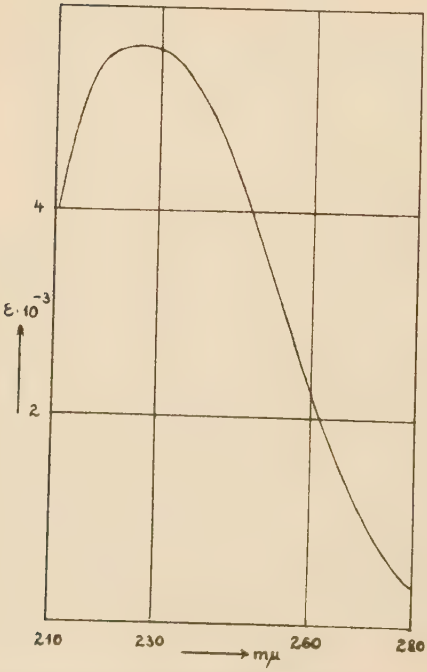
(15) Darstellung von 1-Äthylbutylamino-cyclohexen-(1).

Bei der Umsetzung von 25,0 g (0,25 Mol) Äthyl-butyl-amin mit 25,0 g (0,25 Mol) Cyclohexanon in 70 ccm absol. Benzol schieden sich in 24 Stdn. 1,4 ccm Wasser ab (Badtemperatur 130°). Danach hörte die Wasserbildung auf. Das Reaktionsgemisch hatte sich intensiv gelb gefärbt. Das Erhitzen wurde unterbrochen und die Flüssigkeit im Vakuum destilliert. Nach Abtrennung des Benzols und eines Vorlaufs von Cyclohexanon und Äthyl-butyl-amin destillierte das Enamin zwischen 100 und 160°/12 Torr über. Das Rohprodukt wurde rektifiziert: Sdp.$_{12}$ 101,5 - 102,5°; Ausb. 6,8 g (15% d.Th.). n_D^{20} 1,4800. Farblose, im Kühlschrank unter Stickstoff langsam gelb werdende Flüssigkeit.

$C_{12}H_{23}N$ (181,3)
Verbr. 0,1n-HCl : 9,30 ccm Äquiv.-Gew. Ber. 181,3 Gef. 181,9
" 0,1n-NaOH: 9,27 ccm " " 181,3 " 182,4



IR-Spektrum: 1-Äthylbutylamino-cyclohexen-(1) in Hexan
Lage der >C=C< -Bande: 1630 cm^{-1}



c = $1{,}68 \cdot 10^{-4}$ Mol/l
λ_{max} = 226 mμ
ε_{max} = 5610

UV-Spektrum: 1-Äthylbutylamino-cyclohexen-(1) in Hexan

2. Darstellung, IR- und UV-Spektren von Enaminsalzen.

Alle Versuche wurden in absol. Lösungsmitteln unter Reinstickstoff und sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Die UV- und IR-Spektren wurden nach der möglichst raschen (!) Herstellung der Lösungen bzw. KBr-Preßlinge aufgenommen.

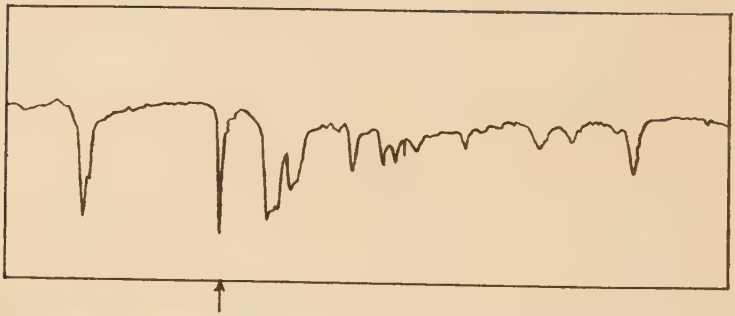
(16) Darstellung von N-Äthyliden-äthylbutylimmonium-hexachlorostannat.

3,00 g (0,024 Mol) Vinyl-äthyl-butyl-amin wurden in einen mit Methanol-Trockeneis umgebenen Stickstofftrichter hineindestilliert und anschließend bei -80° in 100 ccm Hexan eingetropft. Als Reaktionsgefäß eignete sich ein Dreihalskolben, in dessen Boden eine nach außen abschließbare Glasfritte eingeschmolzen war. Bei gleichzeitigem Einleiten von Stickstoff und 0,024 Mol Chlorwasserstoff durch das Gaseinleitungsrohr eines in die Lösung eintauchenden Vibromischers begann nach kurzer Zeit die Abscheidung eines farblosen Kristallpulvers. Der in der Kälte abgesaugte und mit Hexan gewaschene Niederschlag wurde in Hexan suspendiert und mit einer Lösung von 3,06 g (0,012 Mol) Zinntetrachlorid in 50 ccm Hexan vereinigt. Nach dem Entfernen des Kältebades setzte sich das Komplexsalz ab. Es wurde wie das Hydrochlorid isoliert, in Aceton gelöst und in einem zweiten, mit Äther beschickten Frittenkolben rasch ausgefällt.

Das abgesaugte und mit Äther gewaschene Hexachlorostannat läßt sich im Vakuumexsikkator kurze Zeit unzersetzt aufbewahren.

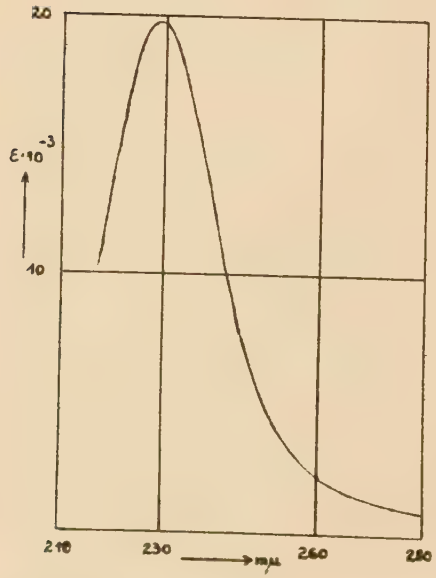
279,7 mg Sbst.: 406,4 mg AgCl

$C_{16}H_{36}Cl_6N_2Sn$ (587,9) Ber. Cl 36,19 Gef. Cl 35,94



IR-Spektrum: N-Äthyliden-äthylbutylimmonium-hexachlorostannat in KBr

Lage der $\rangle C=\overset{\oplus}{N}\langle$-Bande: 1682 cm^{-1}



$c = 5{,}92 \cdot 10^{-5}$ Mol/l

$\lambda_{max} = 228$ mμ

$\varepsilon_{max} = 19800$

UV-Spektrum: N-Äthyliden-äthylbutylimmonium-hexachlorostannat in Acetonitril

(17) Darstellung von 1-Piperidino-propen-(1)-hydrochlorid.

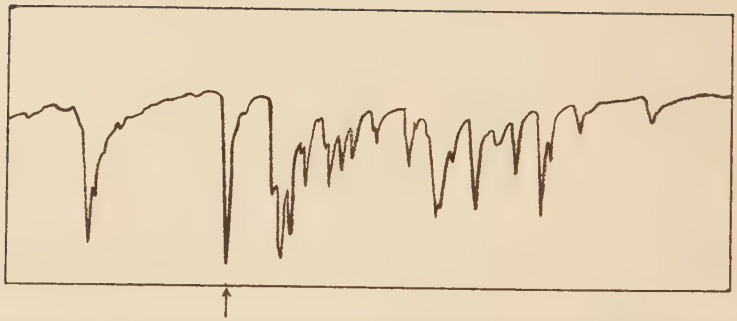
In die auf -80° gekühlte Lösung von 5 g (0,04 Mol) 1-Piperidino-propen-(1) in Hexan wurden unter raschem Rühren 0,9 l (0,04 Mol) Chlorwasserstoff eingeleitet. Es fielen farblose Kristalle aus, die abgesaugt, mit Hexan gewaschen und in einem mit Phosphorpentoxyd beschickten Vakuumexsikkator aufbewahrt wurden. Bei Raumtemperatur trat unter Gelbfärbung und Schmierigwerden rasch Zersetzung ein. Das IR-Spektrum zeigte keine charakteristischen Banden.

(18) Darstellung von N-Propyliden-piperidinium-hexachlorostannat.

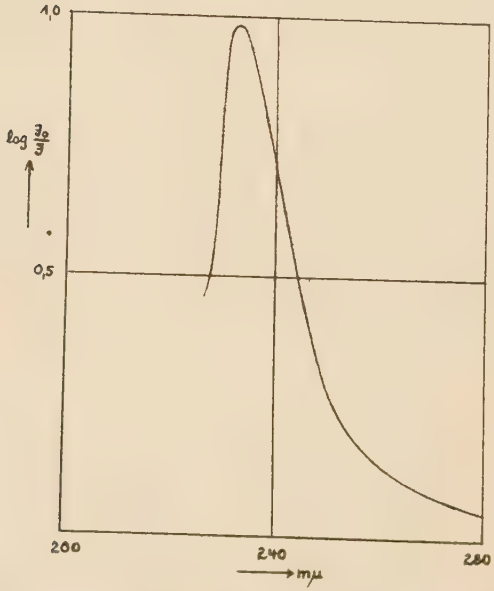
Der Suspension von 4,35 g (0,035 Mol) 1-Piperidino-propen-(1)-hydrochlorid in Hexan wurde unter Rühren und Kühlung auf -80° eine Lösung von 4,51 g (0,017 Mol) Zinntetrachlorid in Hexan langsam zugetropft. Bei vorübergehender Entfernung des Kältebades setzte sich der Niederschlag am Kolbenboden ab und färbte sich schwach gelb. Das Salz wurde in der Kälte abgesaugt und zur Entfernung von anhaftendem Zinntetrachlorid mit kleinen Mengen Hexan gewaschen. Die gelben Verunreinigungen ließen sich mit wenig wasserfreiem Aceton herauslösen, das rasch durch den Kristallbrei gesaugt wurde. Die noch zweimal mit Hexan gewaschene Substanz läßt sich im Exsikkator einige Tage unzersetzt aufbewahren. Farblose Kristalle, die an der Luft bald schmierig werden (Geruch nach Propionaldehyd).

240,8 mg Sbst.: 354,6 mg AgCl

$C_{16}H_{32}Cl_6N_2Sn$ (583,9) Ber. Cl 36,44 Gef. Cl 36,43



IR-Spektrum: N-Propyliden-piperidinium-hexachlorostannat in KBr
Lage der $\rangle C=\overset{\oplus}{N}\langle$-Bande: 1675 cm^{-1}



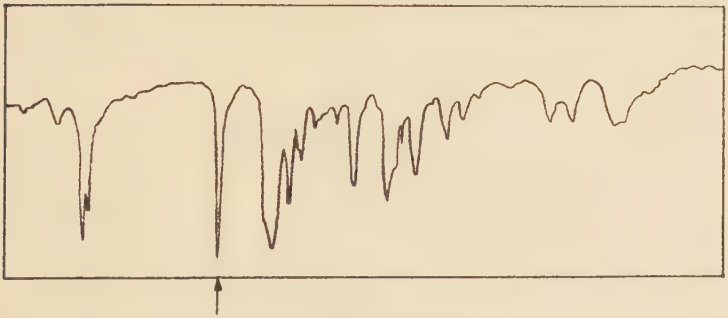
λ_{max} = 232,5 mμ

UV-Spektrum: N-Propyliden-piperidinium-hexachlorostannat in Acetonitril

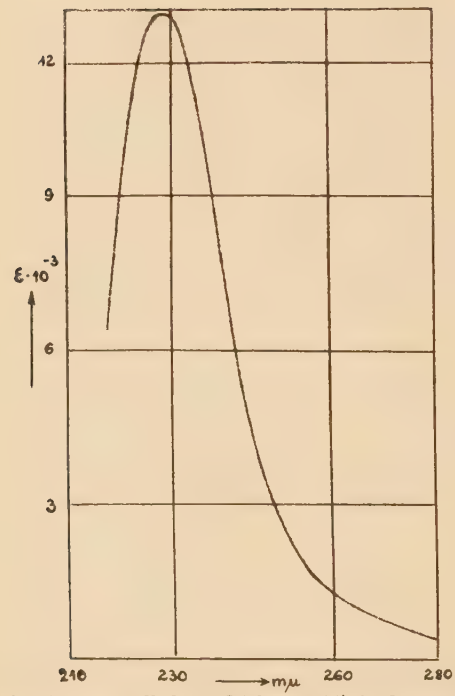
19) Darstellung von N-Butyliden-diäthylimmonium-hexachlorostannat.

4,00 g (0,031 Mol) 1-Diäthylamino-n-buten-(1) wurden, wie unter (16) beschrieben, zunächst in das Hydrochlorid, dann mit 4,10 g (0,016 Mol) Zinntetrachlorid in das Hexachlorostannat übergeführt. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit Hexan und etwas wasserfreiem Aceton blieb ein farbloses, sich im Vakuumexsikkator unter Braunfärbung langsam zersetzendes Produkt zurück.

309,5 mg Sbst.: 448,3 mg AgCl
$C_{16}H_{36}Cl_6N_2Sn$ (587,9) Ber. Cl 36,19 Gef. Cl 35,83



IR-Spektrum: N-Butyliden-diäthylimmonium-hexachlorostannat in KBr
Lage der $\rangle C{=}\overset{\oplus}{N}\langle$-Bande: 1670 cm^{-1}



$c = 8{,}1 \cdot 10^{-5}$ Mol/l
$\lambda_{max} = 228$ mμ
$\varepsilon_{max} = 12560$

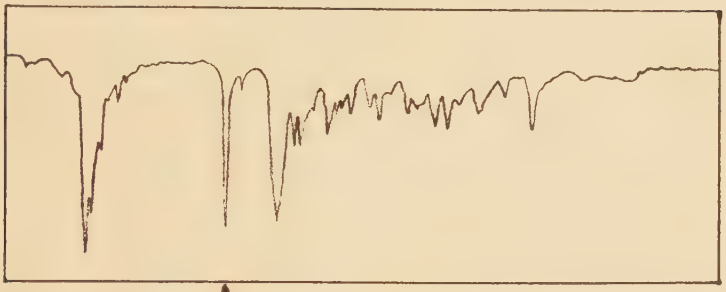
UV-Spektrum: N-Butyliden-diäthylimmonium-hexachlorostannat in Acetonitril

(20) Darstellung von N-Isopentyliden-piperidinium-hexachlorostannat.

In die Lösung von 6,00 g (0,039 Mol) 1-Piperidino-isopenten-(1) in 50 ccm Hexan wurde bei -80° unter Rühren 25 Min. lang Chlorwasserstoff eingeleitet. Danach legte man für kurze Zeit Vakuum an und versetzte anschließend die Suspension des Salzes mit 5,10 g (0,02 Mol) Zinntetrachlorid in Hexan. Nach einstdg. Rühren des Reaktionsgemisches unter vorübergehender Entfernung des Kältebades wurde der Niederschlag körnig und setzte sich ab. Das abgesaugte, mit Hexan und Äther gewaschene farblose Salz hydrolysiert rasch an der Luft, läßt sich aber im Exsikkator längere Zeit unzersetzt aufbewahren.

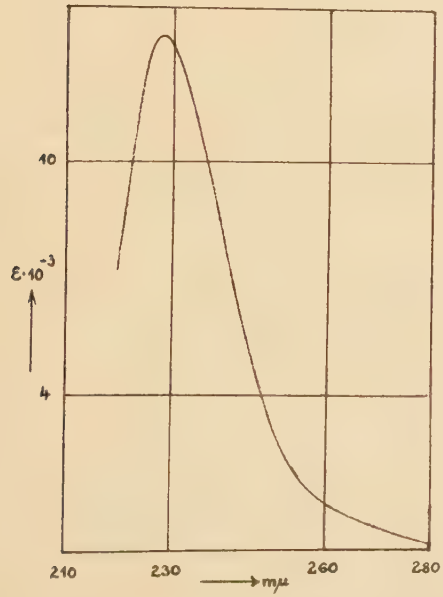
270,3 mg Sbst.: 367,8 mg AgCl

$C_{20}H_{40}Cl_6N_2Sn$ (639,9) Ber. Cl 33,24 Gef. Cl 33,66



IR-Spektrum: N-Isopentyliden-piperidinium-hexachlorostannat in KBr

Lage der $\rangle C=\overset{\oplus}{N}\langle$-Bande: 1670 cm^{-1}



$c = 1{,}19 \cdot 10^{-4}$ Mol/l

λ_{max} = 228 mμ

ε_{max} = 13320

nach Zugabe eines Tropfens Wasser:

λ_{max} = 225 mμ

ε_{max} = 10990

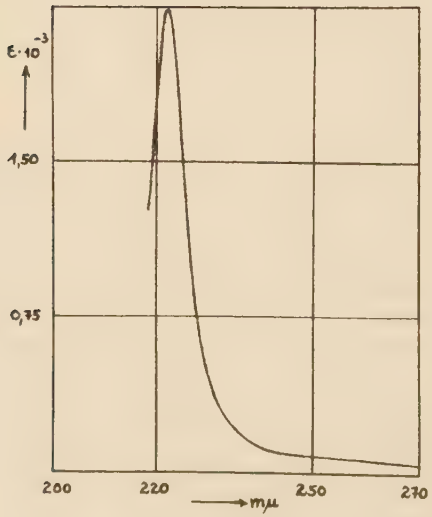
UV-Spektrum: N-Isopentyliden-piperidinium-hexachlorostannat in Acetonitril

(21) Darstellung von N-(2-Äthyl-butyliden)-piperidinium-chlorid.

In die ätherische Lösung von 2,00 g (0,012 Mol) 1-Piperidino-2-äthyl-buten-(1) wurde unter Rühren und Kühlung (-80°) 15 Min. lang Chlorwasserstoff eingeleitet. Dann wurde der im Äther gelöste HCl-Überschuß durch Stickstoff vertrieben, der Niederschlag abgesaugt und mit Äther gewaschen. Farblose, sehr hygroskopische Substanz, die sich im Exsikkator einige Tage unzersetzt aufbewahren läßt.

Titration nach Mohr:
Einwaage: 167,2 mg Verbr. 0,1n-$AgNO_3$: 8,33 ccm
$C_{11}H_{22}ClN$ (203,8) Ber. Cl 17,40 Gef. Cl 17,66

Ein brauchbares IR-Spektrum konnte nicht erhalten werden.



c = $3,14 \cdot 10^{-4}$ Mol/l
λ_{max} = 222 mμ
ε_{max} = 2250

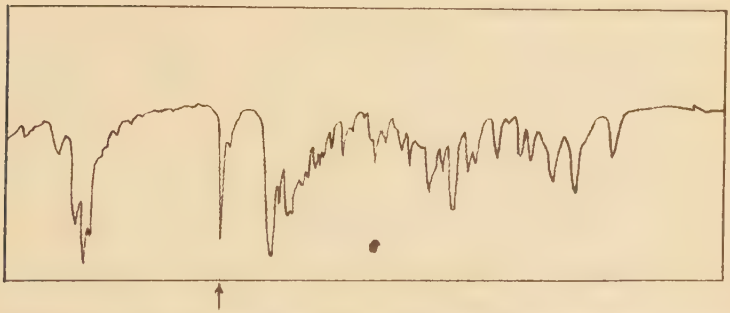
UV-Spektrum: N-(2-Äthyl-butyliden-)-piperidinium-chlorid in Acetonitril

(22) Darstellung von N-(2-Äthyl-butyliden)-piperidinium-hexachlorostannat.

Das Komplexsalz wurde aus 10,0 g (0,06 Mol) 1-Piperidino-2-äthyl-buten-(1), 2,2 g (0,06 Mol) Chlorwasserstoff und 7,8 g (0,03 Mol) Zinntetrachlorid in der unter (16) beschriebenen Versuchsanordnung dargestellt, gereinigt und isoliert. Farblose, an der Luft hydrolysierende, unter Luftabschluß einige Zeit beständige Substanz.

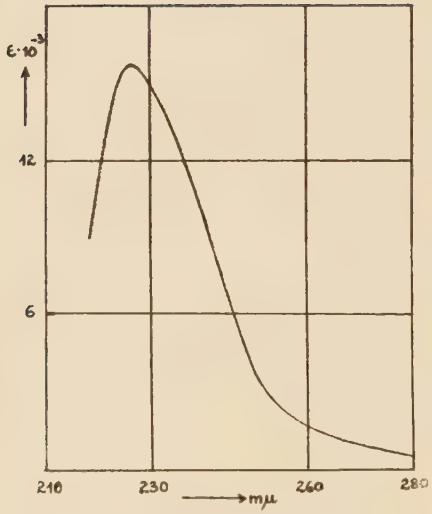
237,4 mg Sbst.: 303,4 mg AgCl

$C_{22}H_{44}Cl_6N_2Sn$ (668,0) Ber. Cl 31,85 Gef. Cl 31,71



IR-Spektrum: N-(2-Äthyl-butyliden)-piperidinium-hexachlorostannat in KBr

Lage der $\rangle C\text{-}\overset{\oplus}{N}\langle$-Bande: 1669 cm^{-1}



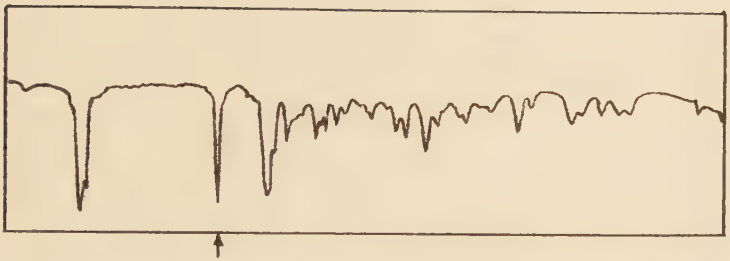
$c = 9{,}46 \cdot 10^{-5}$ Mol/l
$\lambda_{max} = 227$ mμ
$\varepsilon_{max} = 15900$

UV-Spektrum: N-(2-Äthyl-butyliden)-piperidinium-hexachlorostannat in Acetonitril

(23) Darstellung von N-(2-Äthyl-hexyliden)-piperidinium-hexachlorostannat.

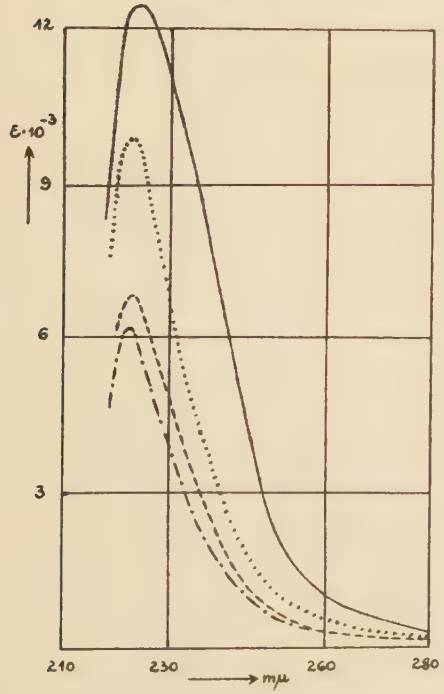
4,00 g (0,021 Mol) 1-Piperidino-2-äthyl-hexen-(1) wurden auf die übliche Weise mit 0,021 Mol Chlorwasserstoff umgesetzt. Nach anschließender Zugabe von 2,67 g (0,013 Mol) Zinntetrachlorid in Hexan trat in der Kälte keine Reaktion ein. Erst beim langsamen Erwärmen des Reaktionsgemisches setzte die Komplexbildung ein, wie aus der Veränderung der Salzmasse ersichtlich war. Dann wurde wieder gekühlt, das Reaktionsprodukt abgesaugt und mit Hexan, Aceton und Äther gewaschen. Farbloses, im Exsikkator mehrere Monate haltbares Kristallpulver.

231,6 mg Sbst.: 276,8 mg AgCl
$C_{26}H_{52}Cl_6N_2Sn$ (724,1) Ber. Cl 29,38 Gef. Cl 29,55



IR-Spektrum: N-(2-Äthyl-hexyliden)-piperidinium-hexachlorostannat in KBr

Lage der $\overset{\diagup}{C}=\overset{\diagdown}{\overset{+}{N}}$-Bande: 1670 cm^{-1}



$c = 4{,}2 \cdot 10^{-5}$ Mol/l

λ_{max} = 224 mμ

ε_{max} = 12460

nach Zugabe eines Tropfens Wasser:

.....(sofort)

λ_{max} = 222 mμ

ε_{max} = 10020

------(nach einem Tag)

λ_{max} = 222 mμ

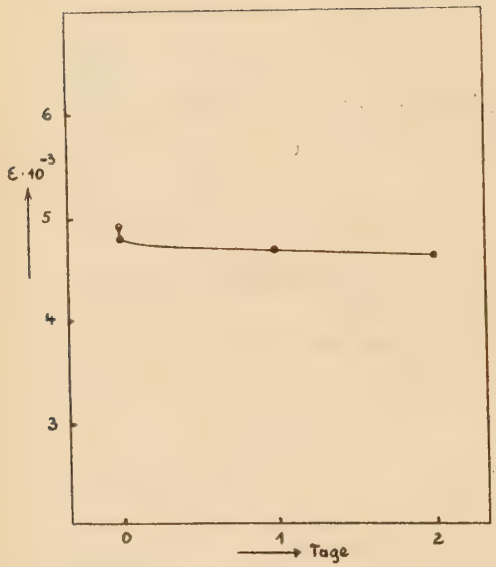
ε_{max} = 6900

-.-.-.(nach zwei Tagen)

λ_{max} = 221,5 mμ

ε_{max} = 6260

UV-Spektrum: N-(2-Äthyl-hexyliden)-piperidinium-hexachlorostannat in Acetonitril



$c = 1{,}83 \cdot 10^{-4}$ Mol/l
λ_{max} = 228 mμ
ε_{max} = 4890

nach Zugabe eines Tropfens Wasser:

sofort:
λ_{max} = 228 mμ
ε_{max} = 4780

nach einem Tag:
λ_{max} = 228 mμ
ε_{max} = 4660

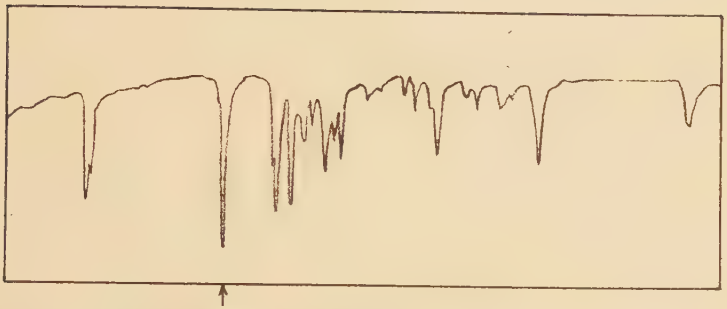
nach zwei Tagen:
λ_{max} = 228 mμ
ε_{max} = 4610

UV-Absorption von Piperidinium-hexachlorostannat in Acetonitril

(24) Darstellung von N-Cyclopentyliden-piperidinium-hexachloroantimonat.

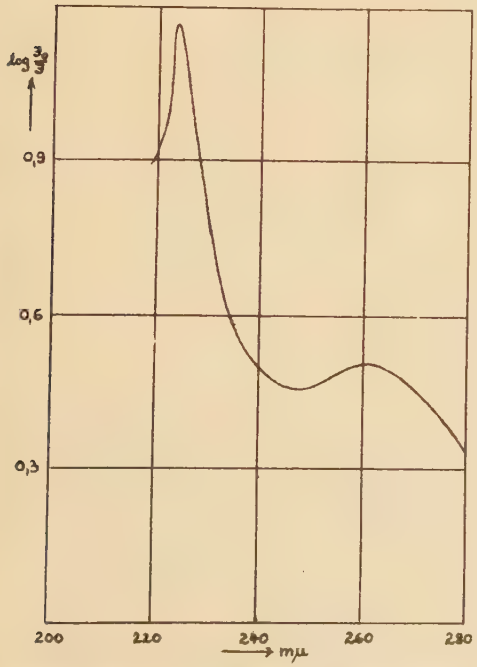
Das Salz wurde durch Vereinigen einer Suspension von 5,6 g (0,03 Mol) N-Cyclopentyliden-piperidinium-chlorid in Hexan mit der frisch bereiteten Lösung von 8,9 g (0,03 Mol) Antimonpentachlorid in Hexan (Komplexbildung schon bei -80°) als farbloses, auch bei Luftabschluß sich langsam unter Braunfärbung zersetzendes Kristallpulver gewonnen.

125,0 mg Sbst.: 220,3 mg AgCl
$C_{10}H_{18}Cl_6NSb$ (486,8) Ber. Cl 43,71 Gef. Cl 43,60



IR-Spektrum: N-Cyclopentyliden-piperidinium-hexachloroantimonat in KBr

Lage der $\rangle C=\overset{\oplus}{N}\langle$-Bande: 1670 cm^{-1}



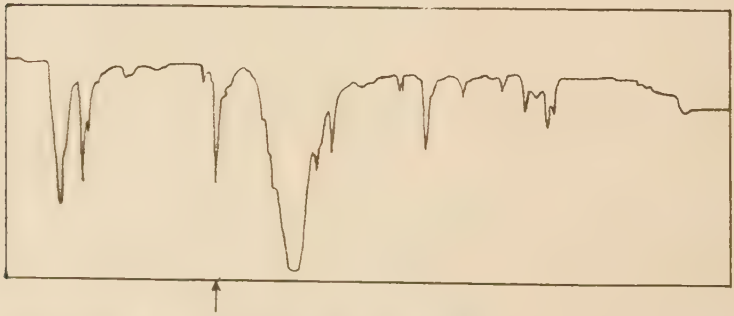
λ_{max} = 223,5 mμ

UV-Spektrum: N-Cyclopentyliden-piperidinium-hexachloroantimonat in Dioxan

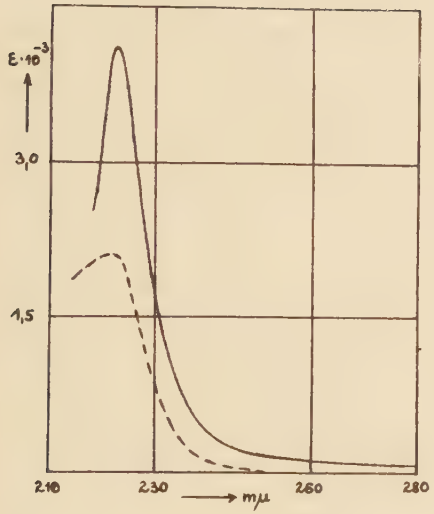
(25) Darstellung von N-Cyclopentyliden-piperidinium-nitrat.

In einem Dreihalskolben wurde die auf Raumtemperatur abgekühlte Lösung von 4,75 g (0,028 Mol) fein pulverisiertem Silbernitrat in 50 ccm Acetonitril unter Rühren tropfenweise mit 5,00 g (0,028 Mol) 1-Cyano-1-piperidino-cyclopentan versetzt, wobei sofort Silbercyanid ausfiel, das sich allmählich dunkel färbte. Das Filtrat hinterließ nach dem vorsichtigen Eindampfen im Wasserstrahlvakuum einen graubraunen, halbfesten Rückstand, der beim Digerieren mit Äther erstarrte. Durch mehrmaliges fraktioniertes Umfällen mit Äther aus Acetonitril wurden farblose Flocken erhalten.

Das im Vakuum getrocknete Salz ist sehr hygroskopisch und zersetzt sich bald unter Braunfärbung.



IR-Spektrum: N-Cyclopentyliden-piperidinium-nitrat in KBr
Lage der $\rangle C{=}\overset{\oplus}{N}\langle$-Bande: 1691 cm^{-1}



$c = 2{,}32 \cdot 10^{-4}$ Mol/l
$\lambda_{max} = 222{,}5$ mμ
$\varepsilon_{max} = 4140$

UV-Spektrum: N-Cyclopentyliden-piperidinium-nitrat in Acetonitril

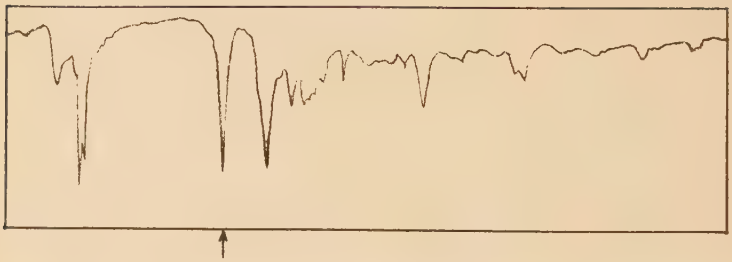
(Die Absorption des Nitrat-Ions wurde durch gesonderte Messung an Kaliumnitrat in Wasser ermittelt (gestrichelte Kurve)).

(26) Darstellung von N-Cyclohexyliden-piperidinium-hexachlorostannat.

Die Darstellung des Salzes erfolgte analog Versuch (16) aus 6,00 g (0,036 Mol) 1-Piperidino-cyclohexen-(1), 1,30 g (0,036 Mol) Chlorwasserstoff und 4,70 g (0,018 Mol) Zinntetrachlorid. Farblose, im Exsikkator längere Zeit haltbare Substanz.

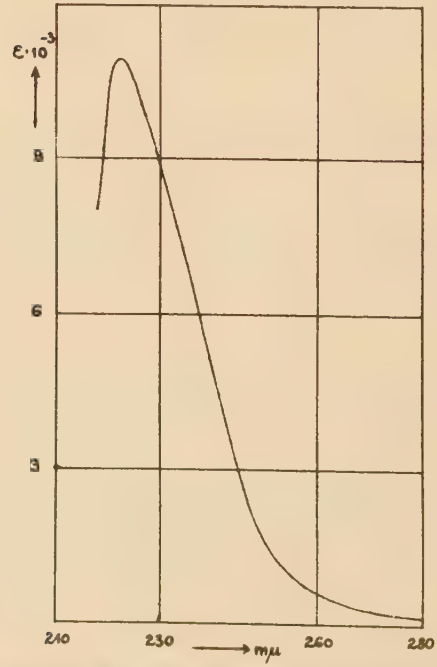
287,0 mg Sbst.: 363,8 mg AgCl

$C_{22}H_{40}Cl_6N_2Sn$ (664,0) Ber. Cl 32,04 Gef. Cl 31,36



IR-Spektrum: N-Cyclohexyliden-piperidinium-hexachlorostannat in KBr

Lage der $\rangle C=\overset{\oplus}{N}\langle$-Bande: 1644 cm^{-1}



$c = 5{,}06 \cdot 10^{-5}$ Mol/l

$\lambda_{max} = 222$ mμ

$\varepsilon_{max} = 11040$

UV-Spektrum: N-Cyclohexyliden-piperidinium-hexachlorostannat in Acetonitril

3. Darstellung von N-Chlormethyl-aminen, IR- und UV-Spektren von N-Methylen-piperidinium-chlorid, Chlorolyse von Alkyliden-bis-aminen.

(27) Darstellung von N-Methylen-piperidinium-hexachlorostannat.

Nach der Vorschrift von H.Böhme und E.Mundlos[8] wurden unter wasserfreien Bedingungen 10,00 g (0,055 Mol) Methylen-bis-piperidin mit 3,90 g (0,055 Mol) Chlor in Tetrachlorkohlenstoff zu N-Methylen-piperidinium-chlorid umgesetzt. Der Niederschlag wurde rasch abgesaugt, mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen, in Hexan suspendiert und bei -20° unter Rühren mit der Lösung von 7,20 g (0,028 Mol) Zinntetrachlorid in Hexan vereinigt. Das abgesaugte, mit Hexan gewaschene Komplexsalz ist so hygroskopisch, daß es in Kaliumbromid nicht unzersetzt IR-spektroskopisch untersucht werden konnte. In absol. Acetonitril ist es für die Aufnahme eines IR-Spektrums nicht hinreichend löslich.

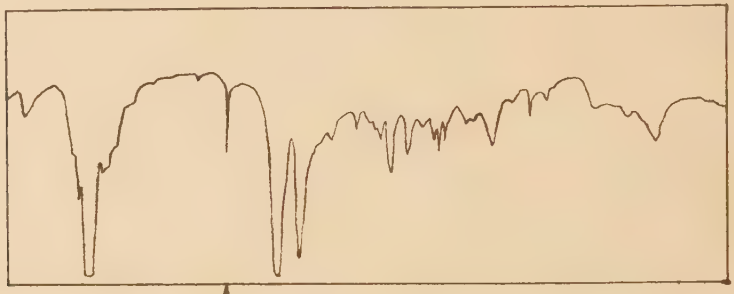
(28) Darstellung von N-Methylen-dibenzylimmonium-hexachlorostannat.

Zu der Suspension des nach H.Böhme und E.Mundlos[8] durch Spaltung von 10,00 g (0,025 Mol) Methylen-bis-dibenzylamin mit 1,75 g (0,025 Mol) Chlor erhaltenen N-Methylen-dibenzylimmonium-chlorids in absol. Hexan wurden bei -20° 3,20 g (0,012 Mol) Zinntetrachlorid in absol. Hexan getropft. Dann wurde noch 30 Min. bei Raumtemperatur gerührt, der Niederschlag abgesaugt, mit Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Farblose, hygroskopische Substanz, die sich nicht unzersetzt spektroskopieren ließ.

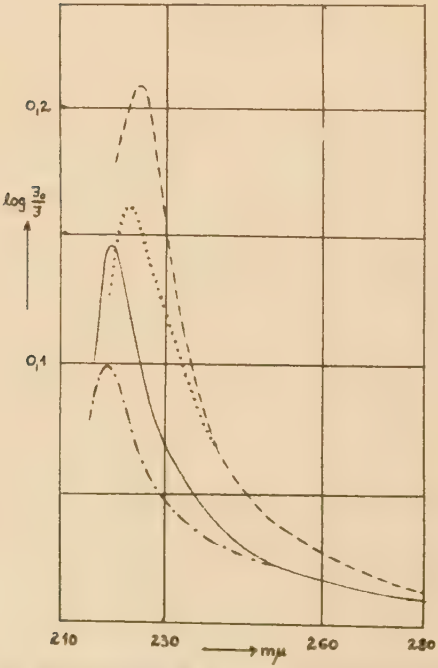
(29) IR- und UV-Spektren von N-Methylen-piperidinium-chlorid.

Eine kleine Menge unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß gemäß Versuch (27) dargestellten N-Methylen-piperidiniumchlorids wurde in einem mit trockenem Stickstoff gefüllten Handschuhkasten in Gegenwart von Phosphorpentoxyd mit 1 ccm Paraffinöl etwa 1/2 Stde. gründlich in einer Achatschale

verrieben. Das IR-Spektrum der Suspension wurde unmittelbar nach ihrer Herstellung aufgenommen.



IR-Spektrum: N-Methylen-piperidinium-chlorid in Paraffinöl
Lage der $\overset{\oplus}{C}=\overset{\ominus}{N}$-Bande: 1666 cm^{-1}



------ in Tetrahydrofuran
λ_{max} = 225 mμ

..... in Dioxan
λ_{max} = 222,5 mμ

_____ in Äther
λ_{max} = 219,5 mμ

-.-.-. in Hexan
λ_{max} = 219,5 mμ

UV-Spektrum: N-Methylen-piperidinium-chlorid

Die durch kräftiges Schütteln mit den betreffenden Lösungsmitteln unter Luftabschluß hergestellten ges. Lösungen des N-Methylen-piperidinium-chlorids wurden nach dem Absitzen der festen Bestandteile dekantiert und sofort untersucht.

(30) Chlorolyse von Äthyliden-bis-äthyl-butyl-amin.

Unter Luftabschluß, Rühren und Kühlung auf 0° wurde eine Lösung von 13,00 g (0,057 Mol) Äthyliden-bis-äthyl-butylamin in 80 ccm trockenem Chloroform tropfenweise mit 4,05 g (0,057 Mol) Chlor in 50 ccm Chloroform versetzt. Es schieden sich geringe Mengen einer festen Substanz aus, die jedoch bald wieder in Lösung gingen. Dann setzte sich ein Niederschlag ab, der als Äthyl-butyl-amin-hydrochlorid identifiziert wurde. Aus der Lösung wurden ca. 3 g einer farblosen, scharf riechenden Flüssigkeit vom Sdp.$_{12}$ 128 - 130° herausdestilliert, die mit konzentrierter Salzsäure beim Erwärmen Chlor entwickelte. Der teerige Destillationsrückstand wurde nicht untersucht.

(31) Chlorolyse von Propyliden-bis-piperidin.

10,00 g (0,048 Mol) Propyliden-bis-piperidin wurden, wie unter (30) beschrieben, mit 3,40 g (0,048 Mol) Chlor umgesetzt. Das Reaktionsgemisch färbte sich bald schwarz. Aus der Lösung fiel nach mehrstündigem Stehen Piperidin-hydrochlorid aus. Die Destillation der Flüssigkeit lieferte 2,50 g (0,019 Mol) N-Chlor-piperidin vom Sdp.$_{12}$ 46° und eine größere Menge teerigen Rückstand.

4. Umsetzung von Enaminen und N-Methylen-piperidinium-chlorid mit überschüssigem Chlorwasserstoff.

(32) 1-Piperidino-propen-(1) + HCl-Überschuß.

In die Lösung von 3,00 g (0,024 Mol) 1-Piperidino-propen-(1) in 40 ccm absol. Hexan wurde unter Feuchtigkeitsausschluß, Rühren und Kühlung auf -20° Chlorwasserstoff eingeleitet. Zunächst fiel das Hydrochlorid aus. Nach unge-

fähr 20 Min. begann sich das Salz in ein farbloses Öl umzuwandeln, welches sich am Kolbenboden absetzte. Dann wurde noch 1/2 Stde. lang Chlorwasserstoff eingeleitet und anschließend das Öl im Scheidetrichter abgetrennt und gewogen. Die Gewichtszunahme, bezogen auf ein eingesetztes Enamin, betrug 1,93 g, entsprechend einer HCl-Aufnahme von 2,2 Äquivalenten. Bei Raumtemperatur entwickelte das Öl langsam Chlorwasserstoff. Nach Zugabe von etwas Kaliumcarbonat war keine gesteigerte Gasentwicklung zu beobachten. Das Produkt löste sich unter starker Erwärmung in Wasser, Dimethylformamid und Acetonitril. Das IR-Spektrum der Substanz in Acetonitril konnte nicht interpretiert werden.

Wiederholte man den Versuch bei tieferer Temperatur (-80°) und längerer Einleitungsdauer (insgesamt 1 1/2 Stdn.), so nahm das Enamin 3,1 Äquivalente HCl auf (eingesetztes Enamin: 3,50 g (0,028 Mol); Gewichtszunahme 3,16 g (0,087 Mol HCl)).

Das Öl reagierte mit einer wäßrig-salzsauren Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin unter sofortiger Bildung des Propionaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazons; Misch-Schmp. mit authentischem Material 153° ohne Depression.

(33) 1-Diäthylamino-n-buten-(1) + HCl-Überschuß.

3,00 g (0,024 Mol) 1-Diäthylamino-n-buten-(1) wurden in 50 ccm absol. Hexan gelöst und unter den im Versuch (32) beschriebenen Bedingungen mit trockenem Chlorwasserstoff behandelt. Nach 1 Stde. hatte das Enamin unter Ölbildung 2,06 g (0,057 Mol) HCl aufgenommen. Beim anschließenden Zutropfen einer dem Chlorwasserstoffüberschuß (0,033 Mol) äquivalenten Menge Enamin (4,20 g) bildete sich das Salz zurück. Die Hauptmenge des Niederschlages wurde mit Kaliumcyanid umgesetzt (vgl. Versuch (41)), der Rest mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin, wobei das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des n-Butyraldehyds vom Schmp. 122° entstand. Im Parallelversuch lieferte das Öl mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin ebenfalls das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des n-Butyraldehyds vom Schmp. und Misch-Schmp. 122°.

(34) 1-Morpholino-n-hepten-(1) + HCl-Überschuß.

6,00 g (0,033 Mol) 1-Morpholino-n-hepten-(1) in 50 ccm absol. Hexan wurden (vgl. Versuche (32) und 33)) durch Umsetzung mit Chlorwasserstoff zunächst in das Hydrochlorid, dann in ein gelbliches Öl übergeführt. Die aufgenommene HCl-Menge betrug 4,75 g (0,130 Mol). Ein Teil des Öles wurde hydrolysiert. Nach Zugabe von 2,4-Dinitrophenylhydrazin fiel das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des n-Heptanals vom Schmp. und Misch-Schmp. 105° aus.

Der Rest des Öles verlor nach 48-stdg. Evakuieren bei 0° den Chlorwasserstoffüberschuß unter Regenerierung des Hydrochlorids. Bei der Hydrolyse des Salzes entstand n-Heptanal, das als 2,4-Dinitrophenylhydrazon nachgewiesen wurde: Schmp. und Misch-Schmp. 105°.

(35) N-Methylen-piperidinium-chlorid + HCl-Überschuß.

4,0 g (0,03 Mol) N-Chlormethyl-piperidin wurden in 40 ccm absol. Äther suspendiert und bei Ausschluß von Feuchtigkeit unter Rühren und Kühlung auf -20° mit Chlorwasserstoff behandelt. Nach ungefähr einer Stde. hatte sich das Salz in ein schwach gelbliches Öl umgewandelt. Die Hälfte des abgetrennten Öls wurde in Wasser gelöst. Bei Zugabe von 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung fiel das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Formaldehyds vom Schmp. 165° aus. Der Rest des Öles wurde an der Wasserstrahlpumpe mehrere Stdn. bei Raumtemperatur stehengelassen. Dabei wurde die Substanz wieder fest. In der wäßrigen Lösung dieses Produktes wurde Formaldehyd als 2,4-Dinitrophenylhydrazon vom Schmp. 165° nachgewiesen.

5. Versuche zur α-Aminoalkylierung mit Enaminhydrochloriden.

(36) Umsetzung von N-Propyliden-piperidinium-chlorid mit Methylmagnesiumjodid.

Zu der Suspension von 6,00 g (0,037 Mol) N-Propyliden-piperidinium-chlorid in 50 ccm absol. Äther wurde bei -20°

unter Luftabschluß langsam eine ätherische Lösung von 6,20g (0,037 Mol) Methylmagnesiumjodid getropft. Dabei entwickelte sich Methan. Das Reaktionsgemisch wurde noch 4 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt und dann mit verdünnter Salzsäure versetzt. Aus der wäßrig-sauren Phase schied sich beim Alkalischmachen ein braunes Öl ab, das aus wenig Piperidin und einer im Hochvakuum nicht in einheitliche Fraktionen zerlegbaren ($Sdp._{0,01}$ 38 - 92°), Kaliumpermanganat- und Bromlösung entfärbenden Flüssigkeit bestand.

Bei der Wiederholung der Umsetzung bei -80° wurde zur Bestimmung des freigewordenen Methans eine Gasbürette an das Reaktionsgefäß angeschlossen. Aus 5,40 g (0,034 Mol) 1-Piperidino-propen-(1)-hydrochlorid und 5,60 g (0,034 Mol) Methylmagnesiumjodid entstanden 535 ccm (0,024 Mol) Methan = 70 % aktiver Wasserstoff. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches waren die gleichen Erscheinungen wie im vorangegangenen Versuch zu beobachten.

(37) Umsetzung von N-Propyliden-piperidinium-chlorid mit Benzylmagnesiumchlorid.

7,70 g (0,048 Mol) N-Propyliden-piperidinium-chlorid wurden, wie unter (36) beschrieben, bei -80° mit 7,20 g (0,048 Mol) Benzylmagnesiumchlorid in Äther umgesetzt. Die in der üblichen Weise durchgeführte Aufarbeitung lieferte 2,6 g (25% d.Th.) 2-Piperidino-1-phenyl-butan vom $Sdp._{0,01}$ 78°. n_D^{20} 1,5196. Das Vergleichspräparat wurde nach Bruylants[12)13)] dargestellt. Schmp. und Misch-Schmp. der Methojodide 143 - 144°.

(38) Umsetzung von N-Propyliden-piperidinium-chlorid mit Phenyllithium.

Die Suspension von 5,17 g (0,032 Mol) N-Propyliden-piperidinium-chlorid in absol. Äther wurde unter Luftabschluß, Rühren und Kühlung (-80°) tropfenweise mit einer ätherischen Lösung von 2,70 g (0,032 Mol) Phenyllithium versetzt. Nach 3-stdg. Rühren bei Raumtemperatur wurde verd. Salzsäure zugegeben, die wäßrige Phase abgetrennt und alka-

lisch gemacht. Die basischen Anteile, welche sich dabei als braunes Öl abschieden, bestanden aus wenig Piperidin, einer Kaliumpermanganat- und Bromlösung entfärbenden Flüssigkeit vom Sdp.$_{0,01}$ 37 - 94° und einem nicht destillierbaren Rückstand.

(39) Umsetzung von N-Propyliden-piperidinium-chlorid mit Lithiumaluminiumhydrid.

5,60 g (0,035 Mol) N-Propyliden-piperidinium-chlorid wurden bei -80° in 50 ccm absol. Äther suspendiert. Beim langsamen Zufügen einer ätherischen Lösung von 1,30 g (0,035 Mol) Lithiumaluminiumhydrid trat heftige Gasentwicklung ein. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt und anschließend nach einer Vorschrift von Micovic[57] mit 1,3 ccm Wasser, 0,7 ccm 30-proz. Natronlauge und 3,9 ccm Wasser in der genannten Reihenfolge versetzt, wobei Aluminiumhydroxyd in gut filtrierbarer Form ausfiel. Aus dem zur Zersetzung von evtl. noch vorhandenem Enamin mit verd. Salzsäure behandelten Filtrat schied sich beim Alkalischmachen eine braune Flüssigkeit ab, die aus 2 g Piperidin und einem im Wasserstrahlvakuum nicht destillierbaren Öl bestand.

(40) Umsetzung von N-Propyliden-piperidinium-chlorid mit Kaliumcyanid.

6,47 g (0,040 Mol) N-Propyliden-piperidinium-chlorid und 3,00 g (0,046 Mol) Kaliumcyanid wurden in 100 ccm absol. Acetonitril 10 Stdn. bei -20° gerührt. Nach Absaugen der festen Bestandteile in der Kälte wurde das Filtrat destilliert und dabei lediglich Acetonitril zurückerhalten.

Wiederholte man den Versuch mit 5,80 g (0,036 Mol) Immoniumsalz und 2,70 g (0,042 Mol) Kaliumcyanid bei Raumtemperatur, so färbte sich das Lösungsmittel bald braun. Nach 3 Stdn. wurde filtriert und die Hauptmenge Acetonitril unter Atmosphärendruck vorsichtig abdestilliert. Der Rückstand wurde nach Zugabe von verd. Salzsäure mit Äther extrahiert und dann alkalisch gemacht. Die Destillation der freigesetzten Basen lieferte außer Piperidin geringe Mengen

einer bei 16 Torr zwischen 120 und 130° siedenden Flüssigkeit, die sich mit dem erwarteten α-Piperidino-butyronitril als nicht identisch erwies.

(41) Umsetzung von N-Butyliden-diäthylimmonium-chlorid mit Kaliumcyanid.

7,70 g (0,047 Mol) 1-Diäthylamino-n-buten-(1)-hydrochlorid, 3,40 g (0,052 Mol) Kaliumcyanid und 100 ccm absol. Acetonitril wurden unter Feuchtigkeitsausschluß 10 Stdn. bei 0° heftig gerührt. Der Ansatz wurde wie in Versuch (40) beschrieben aufgearbeitet. Außer etwas Piperidin ließ sich eine farblose, charakteristisch riechende Flüssigkeit vom $Sdp._{12}$ 83° (n_D^{20} 1,4322) isolieren, die durch den Misch-Schmp. des Pikrats (97 - 98°) mit authentischem Material als α-Diäthylamino-valeronitril identifiziert werden konnte. Ausb. 1,5 g (21% d.Th.).

(42) Umsetzung von N-Propyliden-piperidinium-chlorid mit Diazomethan.

In die auf -80° gekühlte und heftig gerührte Suspension von 12,9 g (0,08 Mol) N-Propyliden-piperidinium-chlorid in Äther wurde unter Luftabschluß aus einer mit Natrium getrockneten ätherischen Lösung überschüssiges Diazomethan im Stickstoffstrom hineindestilliert. Entfärbung der Diazomethanlösung und Stickstoffentwicklung erfolgten in der Kälte nicht. Erst nach Entfernung des Kältebades begann die Umsetzung, wobei das Hydrochlorid langsam in Lösung ging. Nach 12 Stdn. hatte sich das Salz bis auf einen kleinen Rest, der sich als Piperidinhydrochlorid erwies, aufgelöst. Die ätherische Lösung des Reaktionsproduktes wurde abgetrennt, das Lösungsmittel bei Normaldruck entfernt und der gelbe Rückstand bei 12 Torr destilliert. Nach einem bis 98,5° übergehenden Vorlauf siedete das 1-Chlor-2-piperidino-butan zwischen 98,5 und 99,5°. Farblose Flüssigkeit von nur schwachem Geruch; Ausb. 6 g (43% d.Th.). n_D^{20} 1,4700; beim Aufbewahren in der Kälte schieden sich

nach einiger Zeit farblose Flocken ab, bei Raumtemperatur trat rasch Gelbfärbung ein. Das IR-Spektrum zeigte außer C-H - und C-N -Schwingungen keine charakteristischen Banden.

Zur weiteren Charakterisierung wurde die Substanz in das Hydrochlorid übergeführt; farblose Kristalle ohne scharfen Schmp. (Zers. zwischen 161 und 163°).

2,078 mg Sbst.: 0,120 ccm N_2 (27°, 752 Torr)
66,3 mg Sbst.: 88,4 mg AgCl
$C_9H_{19}Cl_2N$ (212,2) Ber. N 6,60 Cl 33,42 Gef. N 6,50 Cl 32,98

(43) Umsetzung von N-Isopentyliden-piperidinium-chlorid mit Diazomethan.

9,90 g (0,052 Mol) N-Isopentyliden-piperidinium-chlorid in 150 ccm absol. Petroläther wurden unter Luftabschluß bei 0° wie in (42) beschrieben mit überschüssigem Diazomethan versetzt. Die aus dem Reaktionsgefäß entweichenden Gase wurden durch eine Kühlfalle geleitet. Nach 13 Stdn. hatte sich das Salz bis auf einen kleinen Rest (ca. 0,5 g), der auch durch kurzes Erhitzen nicht zur Reaktion gebracht werden konnte, umgesetzt. Die Lösung des Reaktionsproduktes wurde nun im Wasserstrahlvakuum eingeengt und in einer Vigreux-Apparatur an der Ölpumpe fraktioniert. Bei 0,01 Torr und 90° Badtemperatur siedete das N-(1-Chlormethyl-isopentyl)-piperidin konstant bei 55°. (Die Prüfung des Vorlaufs auf Enamin mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung verlief negativ.) Farblose, bei Raumtemperatur Flocken ausscheidende Flüssigkeit. n_D^{20} 1,4648; Ausb. 8,7 g (82% d.Th.).

198,2 mg Sbst.: 138,1 mg AgCl
$C_{11}H_{22}ClN$ (203,8) Ber. Cl 17,40 Gef. Cl 17,24

Die Substanz bildet ein sehr hygroskopisches Hydrochlorid und kein Pikrat mit alkoholischer oder benzolischer Pikrinsäurelösung.

Mit absol.-ätherischer Pikrinsäurelösung fallen schuppenförmige Kristalle vom Schmp. 105° aus, die nicht um-

kristallisiert werden können.

4,578 mg Sbst.: 0,505 ccm N_2 (26°, 749 Torr)
$C_{17}H_{25}ClN_4O_7$ (432,9) Ber. N 12,94 Gef. N 12,41

Durch Zugabe eines Tropfens Borfluorid-ätherat wurde aus dem Gaskondensat Diazomethan als Polymethylen abgeschieden, die übrig gebliebene farblose Flüssigkeit in ein mit 7 g absol. Triäthylamin beschicktes, auf -80° gekühltes Bombenrohr gegossen, wobei ein Teil verdampfte, und das Gemisch im Bombenofen 5 Stdn. auf 100° erhitzt. Dabei entstanden farblose Kristalle (ungefähr 300 mg), die abgesaugt, gewaschen und mit einer wäßrigen Lösung von Kalignost versetzt wurden. Die Identität des dabei ausgefallenen Niederschlages mit einer authentischen Probe Methyl-triäthylammonium-tetraphenyloborat ergab sich aus der Gleichheit der IR-Spektren.

(44) Umsetzung von N-Cyclohexyliden-piperidinium-chlorid mit Diazomethan.

In die Suspension von 12,20 g (0,061 Mol) N-Cyclohexyliden-piperidinium-chlorid in absol. Äther wurde unter Rühren und Kuhlung auf -20° überschüssige absol. ätherische Diazomethanlösung im Stickstoffstrom hineindestilliert. Dann wurde das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 4 Stdn. gab sich das Ende der Umsetzung durch die quantitative Auflösung des Salzes zu erkennen. Diazomethan-Überschuß und Äther wurden bei Normaldruck entfernt und der gelbstichige, ölige Rückstand im Hochvakuum destilliert. Bei 0,01 Torr (Badtemperatur 125°) gingen als Hauptfraktion 10,0 g (77% d.Th.) 1-Chlormethyl-1-piperidino-cyclohexan über. $Sdp._{0,01}$ 78 - 84°. Farblose Flussigkeit; n_D^{20} 1,4992; nach längerem Stehen in der Kälte schied die Substanz farblose Flocken aus.

305,2 mg Sbst.: 199,0 mg AgCl
Zur N-Bestimmung wurden 196,6 mg Sbst. in das Hydrochlorid übergeführt und nach Mohr mit Silbernitrat (rasch !)titriert.
Verbr. 0,1n-$AgNO_3$: 9,33 ccm
$C_{12}H_{22}ClN$ (215,8) Ber. N 6,49 Cl 16,43 Gef. N 6,65 Cl 16,13

Das Hydrochlorid der Base wurde in Form farbloser, unscharf schmelzender Kristalle (Schmp. 166 - 170° aus Aceton-Methanol) erhalten.

105,7 mg Sbst.: 118,6 mg AgCl
$C_{12}H_{23}Cl_2N$ (252,2) Ber. Cl 28,11 Gef. Cl 27,76

(45) Umsetzung von N-Isobutyliden-pyrrolidinium-chlorid mit Diazomethan.

Das Gemisch aus 4,10 g (0,025 Mol) N-Isobutyliden-pyrrolidinium-chlorid und überschüssiger absol. ätherischer Diazomethanlösung wurde unter Luftabschluß bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich das Salz innerhalb von 30 Min. auflöste. Nach Entfernung des Lösungsmittels an der Wasserstrahlpumpe hinterblieb ein gelber Rückstand, dessen Destillation das N-(1-Chlormethyl-isobutyl)-pyrrolidin lieferte. Farblose, beständige Flüssigkeit. Sdp.$_{12}$ 83 - 86°; Sdp. im Ölpumpenvakuum 38 - 39,5°; n_D^{20} 1,4699; Ausb. 3,4 g (76% d.Th.).

212,3 mg Sbst.: 171,8 mg AgCl
Zur N-Bestimmung wurden 250,7 mg Sbst. in das Hydrochlorid übergeführt und nach Mohr mit Silbernitrat (rasch!) titriert. Verbr. 0,1n-$AgNO_3$: 14,77 ccm.
$C_9H_{18}ClN$ (175,7) Ber. N 7,97 Cl 20,18 Gef. N 8,25 Cl 20,02

(46) Umsetzung von N-(2-Äthyl-butyliden)-piperidinium-chlorid mit Diazomethan.

6,10 g (0,030 Mol) N-(2-Äthyl-butyliden)-piperidinium-chlorid wurden in 100 ccm absol. Äther suspendiert und unter den im Versuch (45)beschriebenen Bedingungen mit Diazomethan umgesetzt. Bei der Destillation des Reaktionsproduktes nach 5 Stdn. fielen 4,75 g (73% d.Th.) N-(1-Chlormethyl-2-äthyl-butyl)-piperidin als farblose Flüssigkeit an. Sdp. im Ölvakuum 75 - 76°; n_D^{20} 1,4720; beim Stehenlassen färbte sich die Substanz gelb und schied Flocken aus.

Das Hydrochlorid wurde aus einem Gemisch aus drei Teilen Aceton und zwei Teilen Methanol umkristallisiert. Farblose

Nadeln vom Schmp. 201 - 203°.

214,9 mg Sbst.: 239,9 mg AgCl
$C_{12}H_{25}Cl_2N$ (254,2) Ber. Cl 27,90 Gef. Cl 27,61

(47) Umsetzung von N-Isobutyliden-pyrrolidinium-chlorid mit Phenyllithium.

Zu 16,80 g (0,104 Mol) N-Isobutyliden-pyrrolidinium-chlorid wurde bei 0° rasch eine ätherische Lösung von 21,00 g (0,250 Mol) Phenyllithium gegeben. Unter Abscheidung von Lithiumchlorid trat alsbald Reaktion ein. Nach 12 Stdn. wurde Wasser zugefügt, die organische Phase abgetrennt, mit Kaliumhydroxyd getrocknet und destilliert. Ausb. an 1-Pyrrolidino-1-phenyl-isobutan: 14,7 g (70% d.Th.). Farblose Flüssigkeit; Sdp. im Ölpumpenvakuum 69°; n_D^{20} 1,5229.

Zur Analyse wurde die Base in das Pikrat übergeführt (gelbe Nadeln aus Äther vom Schmp. 138°).

4,635 mg Sbst.: 0,532 ccm N_2 (26°, 749 Torr)
$C_{20}H_{24}N_4O_7$ (432,4) Ber. N 12,96 Gef. N 12,91

(48) Umsetzung von N-(2-Äthyl-butyliden)-piperidinium-hexachlorostannat mit Natriumformiat.

8,25 g (0,012 Mol) N-(2-Äthyl-butyliden)-piperidinium-hexachlorostannat und 3,50 g (0,051 Mol) feinpulverisiertes trockenes Natriumformiat wurden in 200 ccm absol. Acetonitril eingetragen und unter Rühren 6 Stdn. auf 70° erwärmt. Durch die Apparatur wurde ein Stickstoffstrom eingeleitet. Das Reaktionsgemisch färbte sich gelbbraun. Nach Abtrennung der festen Bestandteile und Abziehen des Lösungsmittels blieb ein brauner Sirup zurück, der sich größtenteils in verd. Salzsäure löste. Die salzsaure Lösung wurde ausgeäthert und dann alkalisch gemacht. Dabei schied sich ein braunes Öl ab. Die wäßrige Phase wurde mit Äther extrahiert, der getrocknete Extrakt mit dem Öl vereinigt und destilliert. Hauptfraktion: 1,2 g (29% d.Th.) 1-Piperidino-2-äthyl-butan. Farblose Flüssigkeit vom Sdp.$_{12}$ 81°; n_D^{20} 1,4531; Schmp. und Misch-Schmp. des Pikrats 109 - 111°; ca. 2 g öliger Destil-

lationsrückstand.

Darstellung von 1-Piperidino-2-äthyl-buten nach P.L.de Benneville und J.H.Macartney[3]:

Zu 7,06 g (0,042 Mol) frisch destilliertem 1-Piperidino-2-äthyl-buten-(1) wurden unter Rühren und Erwärmen auf 70° innerhalb von 3½ Min. 1,93 g (0,042 Mol) 88-proz. Ameisensäure getropft. Nach Beendigung der CO_2-Entwicklung wurde das Reaktionsgemisch mit verd. Salzsäure gekocht, die saure Lösung ausgeäthert, alkalisch gemacht und vom ausgeschiedenen Öl abgetrennt. Die Destillation des Öles lieferte 5,1 g (72% d.Th.) 1-Piperidino-2-äthyl-butan. Kp.$_{12}$ 81°; n_D^{20} 1,4531; Schmp. des Pikrats 109 - 111°.

Titration mit 0,1n-HCl gegen Bromphenolblau:
Einwaage: 201,5 mg Verbr. 0,1n-HCl: 11,42 ccm
$C_{11}H_{23}N$ (169,3) Ber. N 8,27 Gef. N 7,94

Literaturverzeichnis

1) R.Adams und J.E.Mahan, J.Amer.chem.Soc. 64,2588(1942).

2) H.Adolph, Diplomarbeit, Univ.Tübingen(1958).

3) P.L.de Benneville und J.H.Macartney, J.Amer.chem.Soc. 72, 3073(1950).

4) E.Benzing,Dissertation, Univ.Marburg (1956).

5) E.D.Bergmann und R.Ikan, J.Amer.chem.Soc. 72,3073(1950).

6) F.Berlage und P.Karrer, Helv.chim.Acta 40,736(1957).

7) L.Birkofer und C.-D.Barnickel, Chem.Ber. 91,1996(1958)

8) H.Böhme und W.Mundlos, Dtsch.Bundes-Pat. 951 269(1954); Farbwerke Hoechst A.-G.

9) H.Böhme,E.Mundlos,W.Lehners und O.E.Herboth, Chem.Ber.90, 2008(1957).

10) H.Böhme und W.Lehners, DAS 1 012 304(1957);Farbwerke Hoechst A.-G.

11) J.v.Braun und G.Kirschbaum, Ber.dtsch.chem.Ges. 52,2261 (1919).

12) Bruylants, Bl.Soc.chim.Belg. 33,476.

13) Bruylants, Bl.Acad.Belg. (5),10,138.

14) D.Buckley,H.B.Henbest und P.Slade, J.chem.Soc.(London) (1957),4891.

15) A.Castille und E.Ruppol, Bull.soc.chim.biol. 10,623(1928).

16) M.Coenen, Angew.Chm. 61,11(1949).

17) M.Coenen, Chem.Ber. 80,546(1947).

18) E.A.Cohen und B.Witkop, J.Amer.chem.Soc. 77,6595(1955).

19) N.H.Cromwell, J.Amer.chem.Soc. 62,1672(1940).

20) N.H.Cromwell, J.Amer.chem.Soc. 62,2897(1940).

21) N.H.Cromwell, J.Amer.chem.Soc. 62,3470(1940).

22) N.H.Cromwell,R.D.Babson und C.E.Harris, J.Amer.chem.Soc. 65,312(1943).

23) N.H.Cromwell und D.J.Cram, J.Amer.chem.Soc. 65,301(1943).

24) A.Ehrenberg, J.prakt.Chem.(2) 36,126(1887).

25) R.Furter, Dissertation, E.T.H. Zürich (1956).

26) S.Gabriel, Ber.dtsch.chem.Ges. 21,1049,2664(1888).

27) C.A.Grob,A.Kaiser und E.Renk, Helv.chim.Acta 40,2170(1957).

28) H.Hellmann und G.Opitz, Angew.Chem. 68,265(1956).

29) H.Hellmann und G.Opitz, Chem.Ber. 89,81(1956).
30) H.Hellmann,G.Hallmann und F.Lingens, Chem.Ber. 86,1346(1953)
31) H.Hellmann und G.Opitz, Chem.Ber. 90,15(1957).
32) M.E.Herr und F.W.Heyl, J.Amer.chem.Soc. 74,3627(1952).
33) F.W.Heyl und M.E.Herr, J.Amer.chem.Soc. 75,1918(1953).
34) C.C.Howard und W.Marckwald, Ber.dtsch.chem.Ges. 32,2036 (1899).
35) S.Hünig, Angew.Chem.69,729(1957).
36) S.Hünig,E.Benzing und E.Lücke, Chem.Ber. 90,2833(1957).
37) S.Hünig,E.Lücke und E.Benzing, Chem.Ber. 91,129(1958).
38) J.L.Johnson,M.E.Herr,J.C.Babcock,A.E.Fonken,J.E.Stafford und F.W.Heyl, J.Maer.chem.Soc. 78,430(1956).
39) F.Kaufler und E.Kunz, Ber.dtsch.chem.Ges. 42,385(1909).
40) W.Krabbe und K.H.Schmidt, Ber.dtsch.chem.Ges. 72,381(1939).
41) W.Lendle, Diplomarbeit, Univ.Marburg (1957).
42) N.J.Leonard, W.J.Middleton, P.D.Thomas und D.Choudhury, J.org.Chemistry 21,344(1956).
43) N.J.Leonard und R.R.Sauers, J.org.Chemistry 21,1187(1956).
44) N.J.Leonard und V.W.Gash, J.Amer.chem.Soc. 76,2781(1954).
45) N.J.Leonard und D.M.Locke, J.Amer.chem.Soc. 77,437(1955).
46) N.J.Leonard,A.S.Hay,R.W.Fulmer und V.W.Gash, J.Amer.chem. Soc. 77,439(1955).
47) N.J.Leonard,P.D.Thomas und V.W.Gash, J.Amer.chem.Soc. 77, 1552(1955).
48) N.J.Leonard und A.S.Hay, J.Amer.chem.Soc. 78,1984(1956).
49) N.J.Leonard,R.W.Fulmer und A.S.Hay, J.Amer.chem.Soc. 78, 3457(1956).
50) N.J.Leonard,L.A.Miller und P.D.Thomas, J.Amer.chem.Soc. 78,3463(1956).
51) N.J.Leonard und F.P.Hauck jr., J.Amer.chem.Soc. 79,5279 (1957).
52) N.J.Leonard und R.R.Sauers, J.Amer.chem.Soc. 79,6210(1957).
53) N.J.Leonard,K.Conrow und R.R.Sauers, J.Amer.chem.Soc. 80, 5185(1958).
54) R.Lukeš und V.Dědek, Chem.Listy, 51,2082(1957).
55) C.Mannich und H.Davidsen, Ber.dtsch.chem.Ges. 69,2106(1936).
56) C.Mannich und E.Kniss, Ber.dtsch.chem.Ges. 74,1629,1637 (1941).
57) Micovic, J.org.Chemistry 18,1190(1953).

58) Mildenberger, Diplomarbeit, Univ.Tübingen (1959).

59) R.L.Pederson, J.L.Johnson, R.P.Holysz und A.C.Ott, J.Amer.chem.Soc. 79,1115(1957).

60) H.G.Reiber und T.D.Stewart, J.Amer.chem.Soc. 62,3026(1940).

61) H.Schultes, Angew.Chem. 47,258(1934).

62) D.W.A.Sharp, J.chem.Soc.(London)(1958),2558.

63) D.A.Shepherd,R.A.Donia,J.A.Campbel,B.A.Johnson,R.P. Holysz,G.Slomp jr.,J.E.Stafford,R.L.Pederson und A.C.Ott, J.Amer.chem.Soc. 77,1212(1955).

64) G.Slomp jr.,Y.F.Shealy,J.L.Johnson,R.A.Donia,B.A.Johnson, R.P.Holysz,R.L.Pederson,A.O.Jensen und A.C.Ott, J.Amer. chem.Soc. 77,1216(1955).

65) G.Stork,R.Terrell und J.Szuszkovicz, J.Amer.chem.Soc. 76, 2029(1954).

66) G.Stork und H.K.Landesman, J.Amer.chem.Soc. 78,5128(1956).

67) G.Stork und H.K.Landesman, J.Amer.chem.Soc. 78,5129(1956).

68) G.Stork, Amerk.Pat. 2773087(1956); C.A.51,7422(1957).

69) R.C.Terrell, Dissertation, Univ.Columbia, U.S.A.(1954).

70) W.E.Truce und J.A.Simms, J.org.Chemistry 22,762(1957).

71) R.Tschesche und G.Snatzke, Chem.Ber. 90,579(1957).

72) T.C.Waddington, J.chem.Soc.(London)(1958), 1708.

73) W.R.N.Williamson, Tetrahedron 3,314(1958).

74) B.Witkop, J.Amer.chem.Soc. 75,4474(1953).

75) B.Witkop, J.Amer.chem.Soc. 78,2873(1956).

76) G.Wittig und H.Blumenthal, Ber.dtsch.chem.Ges. 60,1085(1927).

Lebenslauf

Am 26. August 1926 wurde ich als Sohn des Lehrers Bernhard Schubert und seiner Ehefrau Emilie, geb. Grzeschik, in Steinsdorf, Krs. Neisse/Oberschlesien, geboren.

Von 1933 bis 1937 besuchte ich in Neisse die Volksschule, danach die Oberschule bis zur siebenten Klasse.

Nach halbjährigem Kriegshilfsdienst in der Tschechoslowakei und in Polen wurde ich im Juli 1943 zum Arbeitsdienst, im Oktober 1943 zur Marine einberufen, bei der ich bis zum Kriegsende im Fronteinsatz war.

Im Juli 1947 bestand ich in Plön/Holstein die Reifeprüfung und wurde im Sommersemester 1948 an der Universität Tübingen zum Studium der Biologie zugelassen. Seit 1951 studiere ich Chemie und legte im Juni 1954 die Diplom-Vorprüfung, im Dezember 1956 die Diplom-Hauptprüfung ab. Danach war ich mit der Durchführung der Diplom- und Doktorarbeit beschäftigt.